4. Разработка методов синтеза нанокристаллического карбида кремния

4.1. Введение

Карбид кремния является ключевым компонентом, обеспечивающим высокотемпературную окислительную стойкость ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов циркония и гафния, перспективных для применения в высокоскоростных летательных аппаратах при температуре >2000-2500°C. В литературных источниках имеются указания на то, что применение карбида кремния в наноразмерном состоянии при изготовлении керамических композиционных материалов ZrB₂(HfB₂)/SiC дает возможность улучшить не только механические свойства, но и окислительную стойкость [29, 102, 114, 238, 239].

Кроме того, карбид кремния сам по себе является одним из наиболее практически востребованных материалов для применения в самых различных областях наукии техники. Благодаря высокой температуре разложения (табл. 1), хорошим механическим характеристиками, химической пассивности и наибольшей среди тугоплавких карбидов окислительной устойчивости SiC представляет собой основной и важный компонент многих композиционных и керамических материалов для высокотемпературных применений [2, 70, 50, 417-422]. Благодаря высокой твердости карбид кремния пнаходят применение для изготовления износостойких деталей [423-424]. Широко известно использование SiC как материала для активных элементов электронных и сенсорных устройств [425-428]. Пористая керамика на основе карбида кремния благодаря своей химической пассивности используется в качестве инертного носителя катализаторов [429-435] и как фильтры для фильтрации горячих газов и расплавов [436-442].

Преимущественно керамика на основе карбида кремния создается путем прессования карбидокремниевых порошков с последующим спеканием. Использование наноструктурированных порошков карбида кремния позволяет с делать производство более энергоэффективным, снизить или полностью исключить необходимость введения спекающих добавок.

Целью данной части работы является разработка эффективных методов получения карбида кремния в нанокристаллическом состоянии, позволяющих максималью

снизить температуры синтеза, и дающих возможность получать не только нанопорошки, но и наноструктурированные пленки, тугоплавкие матрицы композиционных материалов и SiC-керамику.

4.2. Получение высокопористой наноструктурированной SiC-керамики из полимерных композиционных материалов на основе диатомитового порошка

Полимерная технология получения карбидных керамических изделий, разработанная в МИТХТ им. М.В. Ломоносова группой под руководством д.х.н. И.Д. Симонова-Емельянова и к.т.н. Н.Л. Шембель [443-447], имеет ряд преимуществ переддругими методами, основной из которых является возможность получения в едином цикле изделий, в том числе и сложной формы. Данный метод включает на первом этапе создание полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы и доступного по цене источника, в данном случае, диоксида кремния, прессование образцов (изделий), их термообработку для карбонизации смолы и последующий карботермический синтез SiC. В качестве неорганического наполнителя нами предложен диатомитовый порошок марки «Биокремнезем» как достаточно химически активный (благодаря повышенной дисперсности) состав. Ранее диатомитовые порошки [448-457] применялись как источники SiO₂ для карботермического получения порошков SiC и Si₃N₄ (температуры их синтеза превышали 1450-1500°С), а также путем восстановления водородом или активными металлами, но задачи создания методики, позволяющей в едином цикле не только получать порошки, но и формировать на их основе пористые керамические изделия, не ставилось.

Известно, что порошки диатомита являются высокодисперсными и пористыми. СЭМ подтвердила, что технологическая обработка диатомитового порошка Инзенского месторождения (Россия, г. Ульяновск), не приводит к существенной агрегации: порошок представляет собой осколки панцирей диатомовых водорослей, является микро- и мезопористостым – рис. 123. Именно поэтому для изготовления наполненных источником SiO₂ полимерных композиционных материалов, выбран диатомитовый порошок марки «Биокремнезем».



Рисунок 123 – Микроструктура диатомитового порошка марки «Биокремнезем» по данным СЭМ

На первом этапе получения пористых карбидокремниевых изделий проводилось смешение порошков биокремнезема, фенольного связующего СФП-012К и стеарата цинка в вибрационной мельнице в течение 1 ч. Получено пять серий образцов с разным соотношением биокремнезема и фенольной смолы: в первой серии мольное отношение SiO₂, содержащегося в биокремнеземе, и углерода, образующегося при пиролизе смолы, практически соответствовало стехиометрическому (был взят некоторый избыток в предположении образования карбидов прочих присутствующих в биокремнеземе металлов). В других же четырех сериях задавалось избыточное содержание фенольной смолы таким образом, чтобы образующийся при ее карбонизации углерод не только выполнял роль восстановителя при последующем карботермическом синтезе SiC, но и создавал матрицу, препятствующую агрегации и спеканию частиц в ходе высокотем-пературной выдержки. Массовая доля стеарата цинка составляла 3.3-3.5 %.

Получившаяся после смешения в вибромельнице смесь подвергалась валыеванию на валках, нагретых до температуры 120-130°С до начала отслоения от поверхности с последующим измельчением в течение 10 мин.

Из порошка прессовались цилиндрические образцы диаметром 1.0 и высотой 1.5 см при давлении 60 МПа и температуре 170°С. Для изготовленных полимерных композиционных материалов, наполненных биокремнеземом, определены значения разрушающего напряжения при сжатии, которые представлены в таблице 22. Как видно, значения о составили от 145 до 194 МПа – при увеличении содержания наблюдается рост прочности.

Карбонизация полимерных образцов проводилась в камерной печи в углеродной

засыпке при температуре 800±30°С в течение 1 ч, скорость нагрева составляла 400°/ч. В результате образовывались стартовые смеси SiO₂ – С с различным содержанием углерода (табл. 22).

Таблица 22 – Некоторые характеристики образцов полимерных композиционных материалов на основе биокремнезема.

Состав	1	2	3	4	5
Соотношение n(C):n(SiO ₂)*	3.18	3.23	3.44	3.49	4.13
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	145.5	157.2	189.1	193.3	194.2

 $* По данным ДТА в токе воздуха стартовых образцов SiO_2-C$

Карботермическое восстановление в условиях динамического вакуума (остаточное давление в реакторе составляло 1·10⁻¹÷1·10⁻² мм рт.ст.) осуществлялось при температуре 1400°С (скорость нагрева ~20°/мин) с последующей выдержкой в течение 4ч. Охлаждение проводилось с печью, после достижения температуры значения 200-250°С реактор заполнялся аргоном.

РФА стартовых смесей SiO₂-C, полученных в результате карбонизации полимерных композиционных материалов на основе биокремнезема показал, что образцы в целом рентгеноаморфные, имеется незначительная примесь кварца. На ИК-с пектрах имеется характеристическая уширенная полоса поглощения, относящаяся к валенным ко-



лебаниям Si-O-групп с максимумом при 1100 см⁻¹. Соотношение SiO₂:С определялось с применением совмещенного ДСК/ДТА/ТГАанализатора STD Q-600 в токе воздуха в интервале 25-1200°С, результаты приведены в табл. 22. На рис. 124 представлены типичные кри-

Рисунок 124 – Данные термического анализа на воздухе образца SiO₂-C состава 1

вые ДСК и ТГА. Для образцов состава 1 мольное соотношение диоксида кремния и углерода практически соответствует стехиометрическому (избыток чуть больше 5 мол. %), в то время как для состава 5 избыток углерода по отношению к стехиометрии составляет почти 38 %.

Полученные в результате карбонизации образцы SiO₂-C использовались для карботермического синтеза SiC-керамики – высокотемпературной обработки в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C. На ИК-спектрах продуктов (рис. 125) исчезли полосы поглощения с максимумами при 1100 и 470 см⁻¹, свойственные для диоксида кремния, а появилась интенсивная полоса поглощения v(Si–C) характерной формы в области 750-950 см⁻¹, что говорит об образовании карбида кремния.

Рентгенограммы продуктов приведены на рис. 126; установлено, что основной фазой является кубический карбид кремния. Кроме того, присутствуют рефлексы небольшой интенсивности примесной фазы – силицида железа FeSi (<5%), образовавшегося при восстановлении имеющегося в природном сырье оксидажелеза. Рассчитанные по формуле Шерера размеры кристаллитов SiC составили 26±4 нм.



Рисунок 125 – ИК-спектры стартовой смеси SiO₂-C состава 1 и образцов карбида кремния, с. полученные на основе составов 1-5

Рисунок 126 – Рентгенограммы стартовой смеси и продуктов карботермического восстановления

Для выбора режима удаления из полученных SiC-C материалов избыточного углерода выполнен термический анализ их поведения на воздухе (скорость потока 100 мл/мин, скорость нагрева 20°/мин, интервал температур 25-1400°C). На рисунках 127 приведены кривые ДТА и ТГА для проб каждого из полученных образцов. Как видно, процесс окисления углерода начинается для всех образцов притемпературе 530-630°C, а при 800°C полностью завершается, причем для образца, содержащего наибольшее количество избыточного углерода процесс его окисления, сопровождающийся потерей массы, начинается при меньших температурах (состав 5, температура начала потери массы ~530°C), чем для образца, содержащего наименьшее количество – состав 1, ~630°C. Положение максимума экзо-эффекта находится в интервале от 705 до 730°C для всех полученных образцов.



Рисунок 127 – Данные термического анализа полученных образцов SiC-керамики: составы 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 (5)

При температурах >800-850°С для всех составов наблюдается протекание процесса окисления образовавшегосяв ходе карботермии SiC, что связано с ростом массы навески. Как видно из термограмм, процесс окисления происходит в две ступени – присутствуют два частично перекрывающихся максимума:в зависимости от содержания стартовой смеси SiO₂-С изменяется их геометрия и положение. Так, для состава 1, в котором содержание избыточного углерода минимально, максимум находится притемпературе ~1340°С и имеет плохо разрешенное плечо с низкой интенсивностью при температуре ~1240°С. В то время как для состава 5 с максимальным содер-

жанием свободного углерода наблюдается раздвоенный экзо-эффект, интенсивность максимумов которых практически одинаковая – при температурах ~1190 и 1290°С. В целом, это может говорить о большей реакционной способности карбида кремния, полученного при избытке углерода, в результате меньшего среднего размера частициих агрегатов. Помимо изменения формы экзо-эффектов, связанных с окислением карбида



Рисунок 128 – Внешний вид SiC-образцов

кремния, при увеличении содержания углерода в исходных образцах наблюдается смещение положения его максимума в область более низких температур, что косвенно свидетельствует о формировании более мелких SiC-частиц

в условиях избытка углерода. Поскольку существенное окисление карбида кремния для всех образцов наблюдается при температуре выше 800°С, полученные керамические образцы очищались от избыточного углерода путем выдерживания на воздухе при температуре 700±20°С в течение 4 ч (рис. 128). Плотность и расчетная пористость образцов приведена в табл. 23.

Как видно, плотность SiC-керамики закономерно уменьшается с 0.58 (состав 1) до 0.50 г/см³ (состав 5) при увеличении количества углерода в стартовых образцах SiO₂-С. Соответственно повышаются значения расчетной пористости материалов с 82 до 84 % и удельной площади поверхности с 18.0 до 20.6 м²/г.

Таблица 23 – Характеристики полученных пористых карбидокремниевых образцов

Состав	1	2	3	4	5
Суммарная линейная усадка, %:					
по диаметру	10±0.3				
по высоте	10 <u>+</u> 0.5				
Кажущаяся плотность*, г/см ³	0.58	0.57	0.55	0.54	0.50
Пористость общая*, %	82.0	82.3	82.8	83.2	84.3
Разрушающее напряжение при сжатии*, МПа	5.0	6.2	6.3	6.2	3.7
Удельная площадь поверхности*, м ² /г	18.2	19.6	19.2	19.2	20.6
Размер кристаллитов**, нм	23	30	25	25	24

*После выжигания избыточного углерода на воздухе при температуре 700 С в течение 4 ч **Рассчитаны по формуле Шерера

Изотермы адсорбции-десорбции азота, полученные на приборе ASAP 2020, для образцов всех составов аналогичны по внешнему виду, примеры для крайних точек приведены на рис. 129. Как видно, они имеют гистерезис H1, что говориго присуктвии

226

мезопор. Распределение пор по размеру в интервале от 10 до 250 нм рассчитаю пометоду ВЈН и свидетельствует об их бутылкообразной форме. Установлено, что для полученных образцов размер мелких пор незначительно возрастает с увеличением содержания в исходных составах избытка углерода. Так, из приведенных нарисунке 129 распределений пор по размеру, полученных из адсорбционной и десорбционной ветвей, для составов 1 и 5 можно видеть, что преобладающий размер полости пор, полученный по адсорбционной ветке, увеличивается с 51 до 60 нм, а диаметр горла, рассчитанный из данных по десорбции, – с 36 до 40 нм. Ртутная порометрия позволяет сделавывод о том, что диаметр пор преимущественно варьируется от ~600-700 нм до 4 мкм, средний размер составляет 780 нм (рис. 130).



Рисунок 129–Изотермы адсорбции/десорбции азота для образцов SiC: состав 1 (а) и состав 5 (б)



Рисунок 130 – Распределение пор по размеру для образца SiC-керамики (состав 4), полученное с применением ртутной порометрии На основе порошков, полученных в результате помола образцов SiCкерамики, приготовлены суспензии в воде, которые использовались для определения гидродинамического диаметра и ζ-потенциала частиц. Суспензии подвергались диспергированию ультразвуковым генератором с магнитострикционным преобразователем (рабочая частота 22±10% кГц) в

течение 1, 3 и 8 мин; полученные экспериментальные данные приведены в табл. 24. Установлено, что в большинстве суспензий наблюдается бимодальное распределение

частиц по размерам; после ультразвуковой обработки в течение 8 мин помимо мелких агрегатов с гидродинамическим диаметром около 100 нм наблюдается максимум низкой интенсивности для довольно крупных агрегатов со средним диаметром ~450-550 нм. Для суспензии карбида кремния, полученной на основе состава 5 (максимальное содержание углерода) отмечается, что в результате наиболее длительного воздействия ультразвука происходит дезагрегация порошка с образованием частиц диаметром 30-45 нм, доля же крупных агрегатов чрезвычайно мала. то подтверждаетпредположение о формировании в условиях синтеза с избытком углерода частиц карбида кремния меньшего размера и менее прочно связанных друг с другом и хорошо согласуется с результатами термического анализа.

Таблица 24 – Средний гидродинамический диаметр и *ζ*-потенциал частиц карбида кремния в водной суспензии

Состав	Время диспергирования, мин	Средний д	ζ-потенциал,	
		1 мода	2 мода	mV
1	1	200	760	-39±3
	3	110	465	-
	8	100	460	-29±8
2	1	90	450	-38±5
	3	130	460	-
	8	180	740	-27±2
3	1	120	460	-30±2
	3	110	470	-26±3
	8	105	455	-24±1
4	1	70	160/450	-28±4
	3	70	230	-23±2
	8	105	440	-28±2
5	1	65	450	-
	3	100	440	-25±1
	8	30	-	-30±2

Интересным является поведение суспензий на основе составов 2 и 4, которые в результате ультразвукового воздействия со временем подвергаются значительному укрупнению. ζ-Потенциалы частиц карбида кремния имеют значения от –23 до–39 mV,

в ходе обработки они преимущественно увеличиваются (за исключением поведения образца 5, где наблюдается рост отрицательного ζ-потенциала частиц при увеличении длительности воздействия ультразвука).

СЭМ сколов образцов SiC-керамики показала, что они состоят из сильно агрегированных наночастиц; размер агрегатов преимущественно составляет 0.5-2 мкм, средний же размер частиц варьируется от 20 до 100 нм – рис. 131. Причем по мере увеличе-



Рисунок 131 – *Микроструктура* полученных карбидокремниевых образцов: составы 1 (а), 2 (b), 3 (c), 4 (d) и 5 (e)

ния содержания углерода в исходных образцах SiO₂-C степень агрегации частиц уменьшается от состава 1 к составу 5.

В режиме фазового контраста удается выявить включение небольшого количества посторонней фазы, вероятно, принадлежащей примесям, свойственным для природного сырья, или полученным в ходе карботермического высокотемпературного процесса, например, FeSi. Из микрофотографий также видно, что при увеличении

количества углерода в исходных образцах SiO₂-C в результате карботермического синтеза образуются частицы карбида кремния более продолговатой формы.

На рисунке 132 показано, что несмотря на существенное количество стадий химического передела для некоторых фрагментов карбидокремниевой керамики сохраняется морфология, характерная для биоморфного диатомитового порошка и отражающая форму панцирей диатомовых водорослей.

Просвечивающая электронная микроскопия порошков, полученных в результате размола образцов, позволяет подтвердить, что средний диаметр отдельных частиц образующих керамические образцы, составляет около 40 нм для всех композиций, размер



Рисунок 132 – Морфология отдельных фрагментов карбидокремниевой керамики, сохраняющая микроструктуру панцирей диатомовых водорослей: составы 1 (a), 2(b) и 3 (c,d)

частиц варьируется от 15 до 150 нм (рис. 133а). Применение данного метода также позволяет констатировать, что для образцов, полученных при избытке углерода в стартовых составах, присутствуют и частицы вытянутой формы с длиной до 250 нм при диаметре ~25 нм – рис. 133b.

Для всех полученных SiCобразцов определены значения разрушающего напряжения при сжатии, по-



казано, что о имеет значения от 3.7 и 6.3 МПа (табл. 23). Полученные значения достаточно высокие для столь пористых образцов.

Рисунок 133 – Изображения ПЭМ порошка SiC, полученного при разрушении образца состава 3

Результаты

рентгеновской компьютерной микротомографии (с разрешением 2.9 мкм) позволяют утверждать, что в объеме всех образцов отсутствуют трещины и крупные неоднородности. В качестве примера на рис. 134 показаны рентгеновские плоскостные срезы для образцов составов 1 и 5 с минимальной и максимальной пористостью.

Сканирование образцов пористых SiC-материалов позволило выделить характеристичную область материала для проведения расчетов статистических параметров материала и построить 3D-модели пустотного пространства и суммарного объемного распределения всех фаз SiC-керамики – рис. 135. Серым обозначены крупные поры, аголубым – распределение карбида кремния. Модели свидетельствуют, что количество и размер крупных пор, их доля в объеме материала от состава 1 к составу 5 растут, что соответствует и полученным расчетным значениям пористости.



Рисунок 134 – Плоскостные рентгеновские срезы для образцов составов 1 (a) и 2 (b)



Рисунок 135 – 3D-Модели структуры пустотного пространства SiC-керамики составов 1 (a) и 5 (c) и взаимное объемное распределение всех фаз материала для образцов составов 1 (b) и 5 (d)

Рассчитанная в результате моделирования общая пористость (для пор размером >2.9 мкм) составила 6.7 и 11.5 % для составов 1 и 5, соответственно; отмечено и незначительное увеличение среднего размера крупных пор. По результатам анализа, объем посторонних включений (более рентгеновски плотных), вероятно, силицида железа, во всех образцах составляет 0.01-0.02 %.

На рис. 136 структура порового пространства представлена в видемодели, где поры описываются шарами (красный), а соединяющие их каналы

– цилиндрами (синий). Как видно, для более пористого образца (состав 5) сформировалась более развитая система каналов. Расчеты показали, что при увеличении исходного содержания углерода в образцах диаметр пор увеличивается с 9.5 до 10.8 мкм, растет также длина (с 36 до 45 мкм) и диаметр (с 5.5 до 6.3 мкм) соединяющих их каналов.



В целом, данные рентгеновской компьютерной микротомографии подтверждают сделанный ранее вывод о том, что введение на начальном этапе избыточного углерода, который после осу-

Рисунок 136 – Модельная структура порового пространства образцов составов 1 (a) и 5 (b), г де поры описаны шарами (красный), а соединяющие их каналы – цилиндрами (синий)

ществления карботермического синтеза выжигается в мягких условиях, позволяетполучать более пористый материал без потери целостности образцов и без образования крупных неоднородностей, включений.

Таким образом, в рамках работы с использованием природного сырья (диатомитового порошка марки «Биокремнезем») по полимерной технологии получены образцы высокопористой (82-84 %) SiC-керамики с плотностью 0.50-0.58 г/см³ приумеренных температурах 1400±20°С и пониженном давлении, определен элементный и фазовый состав. Показано, что в качестве примесной фазы образуется <5% FeSi. Исследоваю влияние заданного соотношения SiO₂-C (углерод, образующийся в результате пиролиза фенольной смолы) на характеристики получаемой SiC-керамики. Показано, что несмотря на то, что значения размера кристаллитов во всех образцах близки – 23-30 нм (очевидно, они преимущественно определяются температурой процесса), размерагрегатов частиц SiC, степень их агрегации и возможность диспергирования в водной суспензии при ультразвуковом воздействии существенно зависит от количестваизбыючного углерода, введенного при формировании наполненного биокремнеземом полимерного материала. Термическое поведение порошков в токе воздуха также отличалось: в случае образца, полученного при минимальном содержании избыточного углерода, положение максимумов тепловых эффектов, связанных с окислением образовавшихся частиц SiC, смещено в более высокотемпературную область на 50-100°С по сравнению с образцом, полученным при наибольшем избытке углерода. По данным

232

СЭМ, микроструктура всех полученных образцов представляет собой агрегаты наночастиц (средний диаметр 20-100 нм) размером преимущественно составляет 0.5-2.0 мкм; по мере увеличения содержания избыточного углерода в исходных образцах степень агрегации частиц SiC уменьшается. Рентгеновская компьютерная микротомография с разрешением 2.9 мкм позволила выявить особенности объемноймикроструктуры керамических образцов: показано, что в объеме образцов отсутствуют трещины, крупные неоднородности и включения, а объем и диаметр пор растет по мере увеличения содержания избыточного углерода, введенного на начальном этапе, азатем удаленного из керамики. Значения определенного для всех образцов разрушающего напряжения при сжатии составили от 3.7 до 6.3 МПа.

В целом, показано, что данный метод является достаточно перспективным для получения высокопористых карбидокремниевых керамических наноструктурированных материалов, в том числе сложной формы, поскольку формование происходит на стадии получения наполненного полимерного композиционного материала, а определенная для полученных образцов линейная усадка по диаметру и по высоте совпадает.

4.3. Синтез нанокристаллического карбида кремния с применением гибридного метода, включающего стадию золь-гель получения высокодисперсного химически активного стартового состава SiO₂-C

Как уже сказано выше, SiC находит широчайшее применение в области композиционных материалов и покрытий, в том числе является важным компоненюм как материал армирующих волокон, как составляющая тугоплавких матриц и защитных покрытий, как упрочняющий наноразмерный компонент. Получение данного соединения в нанокристаллическом состоянии позволяет значительно расширить область его применения [458-469]; использование высокодисперсных порошков SiC ведетк опнимизации технологических параметров процессов, начиная со снижения энергетических затрат при получении керамических изделий на его основе при меньших температурах, более эффективного применения шликерной технологии и завершая созданием принципиально новых технологий материалов. Методов получения нанокристаллического карбида кремния разработано не так много (глава 2): это, прежде всего, химическое осаждение из газовой фазы, плазмохимический синтез и карботермическое восстановление.

Одним из немаловажных преимуществ золь-гель метода является возможность получения высокодисперных частиц целевых продуктов в виде как нанокристаллического порошка, так и тонких пленок и высокодисперных матриц, поскольку гелеобразование в результате гидролиза происходит в течение некоторого времени, позволяющего проводить заполнение пористых материалов.

Особенность используемого метода синтеза состоит в том, что в отличие отклассического варианта кислотно-катализируемого гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в реакционной системе присутствует также полимерный источник углерода. Проблема взаимного высаливания кремний- и углеродсодержащих прекурсоров решена подбором растворителей и оптимизацией концентраций компонентов и катализатора гидролиза.

В литературе имеются сведения о синтезе высокодисперсных порошков карбида кремния с применением золь-гель подходов – путем гидролиза алкоксидов кремния (преимущественно, ТЭОС) в присутствии полимерных источников углерода [470-478]. Так в [470] описан синтез SiC в результате гидролиза ТЭОС и метилтриэтоксисиланав присутствии фенольной смолы при основном катализе (раствор гидрата аммиака), после сушки геля и карбонизации органических фрагментов при 800°С осуществлялся карботермический синтез при 1550°С в токе аргона. В работах [471-472] также выполнялся гидролиз ТЭОС в растворе фенольной смолы, однако в качестве катализатора гидролиза применялся водный раствор пара-толуолсульфоновой кислоты; процесс карбонизации проводился при 1000°C, а синтез SiC – при 1500, 1600 и 1700°C в токе аргона. Волокна на базе карбида кремния пытались получать авторы [473]: после гидролиза ТЭОС в растворе новолачной смолы при кислотном катализе соляной кислотой из вязкой коллоидной системы вытягивались волокна, которые далее подвергалисьвысокотемпературной обработке при 1500°С в аргоне. Авторы [474-476] также для получения карбида кремния проводили гидролиз ТЭОС в растворе фенольной смолы прикатализе соляной кислотой или гидроксидом натрия с последующей сушкой, карбонизацией при 700°С и синтезом при температурах 1400-1600°С в аргоне; установлено, что при 1500°С в случае недостатка углерода образуются также нитевидныекристаллы SiC. В качестве катализатора гидролиза применяется и щавелевая кислота [477] с уротропином в двухступенчатом процессе гидролиза ТЭОС в присутствии бакелитовоголакас последующими карбонизацией при 1040°С и синтезом при 1400-1550°С в токе азота, в результате чего образуются композиты SiC – Si₃N₄. В работе [478] использована таже схема двухстадийного гидролиза с применением описанных выше реагентов, однако температура синтеза SiC понижена за счет введения металлического никеля и проведения процесса восстановления частично за счет металлотермии при 1250°С. При этом образуется неоднофазный продукт, для выделения которого требуется дополнительная стадия очистки.

В литературе [479-481] имеются сведения об использовании золь-гель процессов для получения пористых (плотность – 0.1-0.3 г/см³), в том числе мезопористых образцов карбидокремниевой керамики. При этом [479-480] гидролизу подвергался 3-(аминопропил)-триэтоксисилан в среде этанола в присутствии резорцина и формальдегида при температуре 60°С, для полученного геля после промывки этанолом осуществляли сверхкритическую сушку с CO₂, карбонизовали в аргоне при 800°С (3ч), асинез проводили в токе аргона при 1500°С (5ч). В [481] при близких к описанным выше процедурах в качестве кремнийсодержащего компонента использовался ТЭОС, адля снижения температуры получения SiC в систему вводился магний (соответственно, значительно усложнялся алгоритм получения чистой высокопористой керамики).

Ранее не ставились задачи получения в результате гидролиза коммерчески доступного ТЭОС транспарентного кремний-углеродсодержащего геля, в котором компоненты распределены друг относительно друга максимально однородно, путем использования жидкого органического катализатора гидролиза, способного также улучшать взаимную растворимость компонентов – муравьиной кислоты. Крометого, вызывает интерес возможность снижения температуры карботермического синеза в результате осуществления последней высокотемпературной стадии в условиях динамического вакуума – при остаточном давлении 1·10⁻¹÷1·10⁻² мм рт.ст. В целом, большую практическую значимость и научный интерес имеет разработка универсальной технологии, которая дает возможность при минимальной адапации получать как нанокристаллические порошки, так и тонкие пленки, и SiC-матрицы, в том числе создание модифицирующих монокристаллических волокон карбида кремния непосредственно в объеме пористой матрицы.

4.3.1. Синтез с применением подходов золь-гель техники нанокристаллического порошка карбида кремния

Целью данного раздела работы являлась разработка метода получения высокодисперсного порошка карбида кремния с применением гибридных подходов, включающих золь-гель получение высокодисперсной стартовой системы "SiO₂ – C" с последующим карботермическим синтезом в условиях динамического вакуума приразличных температуре и времени выдержки.

4.3.1.1. Синтез высокодисперсного стартового состава SiO₂-C с применением зольгель метода

Получение высокодисперсной стартовой системы SiO₂-C, в которой все компоненты максимально равномерно распределены друг в друге, с применением золь-гель метода является одной из наиболее важных стадий синтеза высокодисперсного карбида кремния, поскольку соотношение и дисперсность компонентов существенным образом влияет на их химическую активность и параметры протекания карботермического синтеза SiC в соответствии с уравнением:

 $\mathrm{SiO}_2 + 3\mathrm{C} = \mathrm{SiC} + 2\mathrm{CO}.$

На основании выполненных ранее термодинамических расчетов [478-479], в которых показано, что недостаток углерода может приводить к протеканию побочных реакций с образованием газообразного монооксида кремния, для подавления этих процессов расчет количеств реагентов проводился для системы с избыточным содержанием углерода – $n(SiO_2):n(C) = 1:4$.

Так в раствор полимерного источника углерода – этанольного растворабакелиювого лака ЛБС-1 – вводились муравьиная кислота и ацетон, далее смесь нагревалась при перемешивании до температуры ~40-60°С; затем по каплям вводились ТЭОС и вода. В результате гидролиза и поликонденсации происходило образование геля, внешний вид которого показан на рис. 137. Можно видеть, что данная методика позволяет получить транспарентный гель, содержащий в своем составе предшественники высокодисперсной стартовой смеси SiO₂ – С. Гель далее подвергался ступенчатой сушке при температурах от 70 до 140°С в вакуумном сушильном шкафу (остаточное давление



в шкафу ~100 мм рт. ст.). Образовавшийся ксерогель размалывался и подвергался термической обработке в атмосфере аргона при температуре 825±25°С в течение 1 ч для карбониза-

Рисунок 137 – Внешний вид кремний-углеродсодержащего органогеля

ции органических фрагментов.

В ИК-спектре полученного геля присутствует интенсивная полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп в области 3100-3700 см⁻¹ (с максимумом при 3370 см⁻¹), которые могут соответствовать фрагментам Si-OH, гидроксильным группам этанола, муравьиной кислоты и воды. Для ксерогеля интенсивность этой полосы существенно меньше, что является результатом сушки геля с удалением растворителя, части катализатора и дополнительным структурированием дисперсной системы с отцеплением связанной воды. На ИК-спектре, соответствующем синтезированной стартовой системы SiO₂-C, упомянутая полоса поглощения не наблюдается, что говорит об окукствиисвязанных и несвязанных OH-групп.

В ИК-спектрах геля и ксерогеля присутствуют полосы поглощения с максимумами около 1550, 1610 и 1710 см⁻¹, соответствующие колебаниям групп C=O и C=C фенолформальдегидной смолы, а также муравьиной кислоты и ацетона. В области 1050-1300 см⁻¹ присутствует широкая интенсивная полоса с плечом, которая является результатом перекрывания полос поглощения валентных колебаний С–O, С–C и Si–O. Для спектра состава SiO₂–C эта полоса теряет плечо, связанное с валентными колебаниями группы C–C, максимум широкой полосы смещается до 1100 см⁻¹, что соответствует v(Si–O). Следует отметить, что при 800-820 см⁻¹ для спектров геля и ксерогеля присутствует также полоса поглощения, характерная для конденсированных фрагментов Si-O-Si, образующихся в результате гидролиза и полимеризации ТЭОС.

Анализ ИК-спектров показывает, что в результате термической обработки ксерогеля при температуре 850°С происходит полный пиролиз органических фрагментов с образованием состава SiO₂–C.



Рисунок 138 – Картирование поверхности микрочастицы стартовой системы SiO₂ – C с использованием энергодисперсионног о анализа по элементам C, O, Si

По данным СЭМ, разделения фаз диоксида кремния и углерода в результате термической обработки ксерогеля не наблюдается; размер агломератов составляет менее 100 нм. Выполненное картирование поверхности микрочастицы ста SiO₂-С по углероду, кислороду и кремнию (см. рис. 138) показало, что распределение этих элементов равно-

мерно, во всех точках микрофотографии названные элементы присутствуют одновременно.

Количественный анализ на содержание углерода и изучение термического поведения стартовой системы на воздухе осуществлялось с помощью метода ТГА/ДСК/ДТА (интервал температур 20-1400°С, в токе воздуха, скорость нагрева 20°/мин, скорость потока газа – 100 мл/мин). Установлено, что при температуре около 580°С начинается потеря массы, связанная с окислением углерода, которая продолжается до температуры около 1200°Сисоставляет ~45%. Такая потеря массы соответствует составу n(SiO₂):n(C) = 1:4,09, что практически совпадает с заданным соотношением n(SiO₂):n(C) = 1:4. Следуетотметить, что наблюдаемая картина тепловых эффектов может свидетельствовать о том, что процесс выгорания углерода происходит в 2 этапа: сначала окисляется углерод, расположенный на поверхности частиц и находящийся в открытых порах, а при болеевысоких температурах – капсулированный в оболочке SiO₂ и в закрытых порах материала. Это подтверждается двумя частично налагающимися экзотермическими эффектаминатермограмме с максимумами при температурах ~680 и 800°С.

4.3.1.2. Карботермический синтез нанокристаллического порошка карбида кремния

С применением полученной высокодисперсной стартовой системы SiO₂–С проводились эксперименты по синтезу карбида кремния в условиях динамическоговакуума (при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.) при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500°С со временем выдержки при заданной температуре 3 и 5 ч.



Рисунок 139–ИК-спектры продуктов, синтезированных при выдержке 3 (а) и 5 (b) ч и различных температурах

Об образовании карбида кремния судили по совокупным данным ИК-спектроскопии (появление полосы поглощения v(Si–C) характерной формы в области 750-950 см⁻¹, рис. 139), РФАи термического анализа. Установлено, что в результате синтезов при времени выдержки 3 часа на ИК-спектрах продуктов, полученных при температуре 1300°С, наряду с интенсивной полосой поглощения, соответствующей валентным колебаниям Si–O, появляется слабовыраженная полоса в области 750-950 см⁻¹ (с максимумом при 820 см⁻¹), относящаяся к колебаниям связи Si-C карбида кремния, интенсивность которой с увеличением температуры синтеза до 1400 и 1500°С растет при практически полном исчезновении полосы поглощения группы Si– O. РФА также свидетельствует о том, что фаза SiC с кубической кристаллической решеткой начинает формироваться при 1300°С. При температурах синтеза 1400 и 1500°С образуется кубическая модификация карбида кремния с незначительной примесью гексагональной фазы; на соответствующих рентгенограммах практически не наблюдается гало, относящееся к аморфизированому оксиду кремния, которое явно присутствует для продуктов, полученных при температурах 1100, 1200 и 1300°С (рис. 141).

Для продуктов, полученных с выдержкой при максимальной температурев тече-



Рисунок 141 – Рентгенограммы продуктов, синтезированных при различных температурах при выдержке 3 (a) и 5 (b) ч

ние 5 ч, появление полос поглощения карбида кремния на ИК-спектрах и рефлексов на рентгенограммах происходит также при температуре синтеза 1300°С, однако сравнительная интенсивность существенно выше, чем для продукта, полученного с меньшим временем выдержки. Следует отметить, что на рентгенограмме образца, синтезированного при температуре 1500°С, наблюдается гало, которое, очевидно, не связано с наличием примесей аморфного SiO₂, т.к. на ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения v(SiO).

Для изучения термического поведения продуктов выполнен ТГА/ДСК/ДТА продуктов в интервале 20-1400°С в токе воздуха (100 мл/мин) при скорости нагрева 20°/мин (рис. 142). Установлено, что свой-

ства продуктов, полученных при разных условиях, и стартовой системы SiO₂-Ccyщественно различаются. Следует отметить, что выгорание углерода, оставшегося в результате неполного протекания синтеза при температурах выдержки 1100-1300°С, как и в случае со стартовой системой SiO₂–C, происходит в два этапа: на ДСК-кривых присутствуют два перекрывающихся экзотермических эффекта с максимумами при 670-695 и 796°C и выше.

Причем второй экзо-эффект, предположительно относящийся к окислению капсулированного в диоксиде кремния углерода, является очень уширенным, аего максимум при увеличении температуры и времени выдержки смещается в область больших



температур вплоть 1060°С (при ЛО температуре синтеза 1100°С и времени выдержки 5 ч). В то же время, при появлении в составе продуктов карбида кремния (при температуре синтеза 1300°С и выше) на кривой потери

Рисунок 142 – Результаты термического анализа продуктов, синтезированных при выдержке 3 (a,b) и 5 (c,d) часов - кривые ТГА (a,c) и ДСК (b,d)

массы наблюдается более резкий излом в области 750-800°С, а экзо-эффект, соответствующий выгоранию незакапсулированного углерода, становится более узким, что, вероятно, может объясняться тем, что часть капсулирующего диоксида кремния прореагировала с углеродом, в результате чего увеличилась общая пористость образцов, что облегчает доступ кислорода к остаточному углероду. Появление незначительного излома на кривой потери массы продукта, синтезированного при температуре 1200°С при выдержке 5 ч, может свидетельствовать о том, что данный порошок содержитнезначительное количество SiC, однако методами ИК-спектроскопии и РФА его наличие определить не удалось. До данным ТГА следует отметить, что для образцов, синтезированных при 1500°С, характерно значительное уменьшение избыточного углерода посравнению с расчетным, при этом изначально заданный его избыток оказался достаточным для полной конверсии диоксида кремния в карбид.

Кроме того, при температурах выше 1000-1100°С на кривых изменения массы для образцов, синтезированных при температурах 1300-1500°С, наблюдается увеличение массы за счет окисления высокодисперсного карбида кремния: с ростом температуры синтеза и времени выдержки прирост массы увеличивается. При температурах синтеза 1400 и 1500°С в течение 5 ч прирост массы при окислении нанокристаллического SiC практически одинаков.

Микроструктура образующихся продуктов исследовалась методом СЭМ, микрофотографии приведены на рис. 143. Как видно, для образцов, полученных при температуре синтеза 1100°С, на микрофотографиях не наблюдается появления новой фазы– карбида кремния, проявляются лишь зерна стартовой системы со средним размером 30-50 нм. Однако при переходе к температуре синтеза 1200°С ситуация меняется: для образцов, синтезированных при времени выдержки 5 ч на поверхности состава SiO₂-C формируются округлые агрегаты другой фазы с диаметром 300-600 нм (до 1 мкм), которые состоят из мелких глобулярных частиц с диаметром 10-20 нм. Подобные жеагрегаты появляются на микрофотографиях продуктов, синтезированных при температуре 1300°С как для трех, так и для пяти часов выдержки.

При использовании же температур 1400 и 1500°С независимо от времени выдержки формируются объемные пористые карбидокремниевые каркасы со средним размером зерна 70-120 нм для 3-хчасовых и 80-160 нм (до 220 нм) для 5-тичасовых экспериментов. Энергодисперсионный анализ образцов свидетельствует о существенном снижении содержания кислорода в образцах с увеличением температуры синтеза.

Следует отметить, что поскольку из соображений подавления побочных реакций в стартовых составах сознательно применялся избыток углерода, его остатки присутствуют также и на микрофотографиях, маскируя реальную структуру продуктов, поэтому остаточный углерод выжигался на воздухе при температуре 750°С (по данным

242

ДТА и ИК-спектроскопии окисление высокодисперсного карбида кремния не наблюдается). Полученные микрофотографии (СЭМ) приведены на рис. 144.



Рисунок 143 – Микроструктура продуктов, полученных при различных температурах и времени выдержки: 3 ч – (а) 1100 °С, (b) 1200 °С, (c) 1300 °С, (d) 1400 °С, (e) 1500 °С; 5 ч – (f) 1100 °С, (g) 1200 °С, (i) 1300 °С, (k) 1400 °С, (l) 1500 °С

Рисунок 144 – Микроструктура продуктов, полученных при различных температурах и времени выдержки, после выжигания избыточного углерода при 750 °С: 3 ч – (а) 1100 °С, (b) 1200 °С, (c) 1300 °С, (d) 1400 °С, (e) 1500 °С; 5 ч – (f) 1100 °С, (g) 1200 °С, (i) 1300 °С, (k) 1400 °С, (l) 1500 °С

Можно видеть, что в результате синтеза при температуре 1100°С и времени выдержки 5 ч наблюдается значительное структурирование системы, для 3-хчасовой выдержки это происходит при температуре 1200°С. При температуре синтеза 1300°С формируется пористый каркас из сросшихся сферических дендритоподобных образований, состоящих из более мелких глобулярных частиц с размером 10-20 нм.

Синтез при температуре 1400 и 1500°С приводит к образованию пористой системы, сформированной из ограненных частиц с диаметром от 20 до 120-250 нм, причем в условиях синтеза при температуре 1500°С и выдержке в течение 5 ч в объеме наблюдается образование ажурного SiC-каркаса не только из ограненных частиц нои одномерных образований, размер пор в данном случае несопоставим с размером частиц – составляет до 2-4 мкм.

Таким образом, в рамках данной части работы показана возможность использования предлагаемого гибридного метода для синтеза высокодисперсного карбида кремния при температурах, существенно ниже описанных в литературных источниках.

Использование в качестве катализатора гидролиза муравьиной кислоты, которая дополнительно повышает взаимную растворимость кремний- и углеродсодержащих прекурсоров, позволяет решить проблему высаливания компонентов и получав транспарентные гели. Исследование полученной в результате сушки и карбонизациистарювой системы SiO₂-C методом CЭМ с EDX-анализом свидетельствует об образовании системы с максимально однородно распределенными компонентами. ДТА в токевоздуха для этой системы позволяет утверждать, что в ее составе имеется частично капсулированный углерод, который окисляется при несколько больших температурах (750-1100°С) по сравнению с поверхностным и расположенным в отрытых порах (550-700°С). Получение карбида кремния в результате карботермического синтеза по данным ИК-спектроскопии и РФА наблюдали, начиная с температуры синтеза 1300°Свβмодификации, повышение температуры синтеза до 1400 и 1500°С приводило к полному протеканию процесса независимо от времени выдержки. Данные СЭМ однако позволяют с делать вывод о том, что при длительной выдержке при температуре 1200°С также происходит синтез карбида кремния - на поверхности стартовой смеси формируются округлые агрегаты размером 300-600 нм (до 1 мкм), которые состоят из мелких глобулярных частиц с диаметром 10-20 нм, которые далее наблюдаются в существенно большем количестве в продуктах синтеза при температуре 1300°С. После удаления избыточного углерода из продуктов установлено, что микроструктура синтезированного

244

высокодисперсного карбида кремния существенно зависит от температуры и времени выдержки.



рированных покрытий SiC

4.3.2. Апробация разработанного гибридного метода для получения нанострукту-

На поверхность полированных сапфировых пластин кремний-углеродсодержащий состав после введения гидролизующей воды наносился с применением методики dip-coanting (скорость извлечения 1 мм/с). Отмечено, что после сушки образуется однородный слой ксерогеля, растрескивание наблюдается только на дефектах. После сушки образец подвергался термической обработке в условиях

Рисунок. 145 – Оптическая микрофотография (a) и топографическое изображение поверхности SiC-покрытия по данным C3M(б), типичный профиль поверхности(в) и соответствующее распределение перепадов высот (г)

динамического вакуума при температуре 1400°С в ходе чего осуществлялись процессы пиролиза органических фрагментов ксерогеля и карботермический синез (4 ч). По данным атомно-силовой микроскопии (рис. 145) средний размер частиц составляет ~100 нм. Максимальный перепад высот на площади 9 мкм² составил 30-40 нм. Ренгенофазовый анализ подтвердил формирование β-SiC.

Таким образом, показано, что разработанная методика синтеза нанокристаллического карбида кремния может быть адаптирована для нанесения наноструктурированных пленок.

4.3.3. Создание с применением золь-гель метода тугоплавкой карбидокремниевой матрицы (в том числе с нитевидными кристаллами) в объеме SiCкерамики^{*}

Активно проводящиеся исследования специфических свойств наноразмерных частиц показали, что введение их даже в незначительных количествах в состав конструкционных материалов позволяет улучшить трещиностойкость, что особенно важно для керамических высокотемпературных материалов, дает возможность модифицировать прочие практически значимые характеристики.

Как показано выше, одним из перспективных методов получения нанокристаллического SiC является гибридный метод, включающий золь-гель синтез высокодисперсной химически активной, максимально однородной стартовой системыSiO₂-Спутем контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы) и последующее карботермическое восстановление при умеренных температурах (<1500-1600°С). Одним из немаловажных преимуществ данного метода является возможность получения высокодис перных частиц целевых продуктов как в виде нанокристаллического порошка, такив виде тонких пленок и высокодис перных матриц непосредственно в объеме композита, поскольку гелеобразование в результате гидролиза происходит в течение некоторого времени, позволяющего проводить пропитку пористых материалов коллоидными растворами.

Целью настоящего раздела работы является исследование возможности использования системы «тетраэтоксисилан – полимерный источник углерода – кислопный катализатор – вода» для получения высокодисперсного карбида кремния (в том числе ив виде одномерных структур) непосредственно в объеме пористого SiC-материала.

4.3.3.1. Тестовые исследования влияния концентрации катализатора на скорость гелеобразования при гидролизе ТЭОС в присутствии полимерного источника углерода

Поскольку одной из особенностей применяемого в работе золь-гель метода получения непосредственно в объеме керамического карбидокремниевого материала

^{*} Исследования выполнены совместно со ФГУП «ВИАМ», с коллективом под руководством академика Е.Н. Каблова и к.т.н. Д.В. Гращенкова



Рисунок 146 – Схема процесса синтеза высокодисперсног о SiC с применением золь-гель технолог ии непосредственно в объеме SiC-керамики

химически активной высокодисперсной стартовой смеси «SiO₂- С», которая далее применена для карботермического синтеза нанодисперсного SiC, является возможность в зависимости от задачи получать как функционально-градиентные материалы, так и материалы с равномерным объемным заполнением матрицей (рис. 146), необходимо дополнительно осуществить эксперименты по изучению влияния концентрации катализатора гидролиза – муравьиной кислоты на время образования систем с высокой вязкостью. Измерение динамической вязкости растворов выполнено (прибор Fungilab Smart L, шпиндель L2) при скорости сдвига 100 об/мин, температура – $60\pm5^{\circ}$ С. Соотношение кремний- и углеродсодержащих реагентов составляло для всех экспериментов n(Si):n(C) = 1:3. Фиксировалось также И мольное соотношение $n(T \to OC):n(H_2O) = 1:3.$ Объем реакцион-

ной системы и концентрации всех реагентов поддерживались за счет варьирования содержания растворителя – ацетона.

Измерения вязкости завершали по достижению значения 300 сР. Полученные данные позволяют сделать вывод, что содержание кислотного катализатора гидролиза – муравьиной кислоты – существенно влияет на время образования геля. Ход кривой изменения вязкости во времени во всех экспериментах одинаковый – в течение достаточно длительного времени (30-37 мин) вязкость коллоидных систем изменяется незначительно, далее в течение 5-6 мин происходит увеличение динамической вязкости до

50 сР. Дальнейший рост динамической вязкости протекает лавинообразно в течение 1-2 мин.

Таким образом, определенные временные условия образования малотекучих гелей (от 37 до 46 мин) предположительно позволят осуществить полную пропитку пористых карбидокремниевых композитов.

На основе полученных ксерогелей выполнен синтез высокодис персной системы SiO₂–C в результате термической обработки при умеренной температуре 450°C в условиях динамического вакуума (остаточное давление ~ $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). С применением метода низкотемпературной сорбции азота по методу получено значение удельной площади поверхности S = 190.8 м²/г. Такое высокое значение S дополнительно свидетельствует об образовании наноразмерных частиц, объединенных в наноструктурированные агломераты с мезопорами. При этом удельная площадь поверхности, опюсящаяся к микропорам, составила 38,0 м²/г. Средний размер радиуса мезопор, полученный в результате автоматизированной обработки экспериментальных данных, составила 12.4 Å.

По данным СЭМ, разделения фаз диоксида кремния и углерода в результатетермической обработки ксерогеля не наблюдается (рис. 147); размер агломератов составляет менее 100 нм. Выполненное картирование поверхности микрочастицы состава SiO₂-C по углероду, кислороду и кремнию подтвердило их взаимное равномерное распределение.



Рисунок 147 – Микроструктура полученной высокодисперсной стартовой системы SiO₂ – C, полученной в результате карбонизации при 450°C, СЭМ

Данные ДСК/ДТА/ТГА показали, что n(C):n(SiO₂) практически соответствуетзаданному (отклонение составляет <1,5 %). Потеря массы образца связана с выгоранием углерода, расположенного на поверхности и в закрытых порах материала, что подтверждается двумя частично налагающимися экзотермическими эффектами на термограмме.

Выполненные тестовые исследования показали, что с применением получаемых описанным выше способом стартовых составов SiO₂–C образование высокодисперсного карбида кремния в условиях динамического вакуума возможно уже притемпературах 1200-1300°C (раздел 4.3.1), а в атмосфере инертного газа (Ar) – притемпературах выше 1550°C. В связи с этими данными выбраны условия карботермического синеза SiC непосредственно в объеме композиционного материала.

4.3.3.2. Синтез нанокристаллического карбида кремния (в том числе волокон) в объеме SiC-керамики

Пропитка пористых карбидокремниевых материалов (производство ФГУП



«ВИАМ», открытая пористость – 39÷42 %, геометрия 80х8х5 мм – рис. 148) стартовой реакционной смесью, содержащей ТЭОС, полимерный источник углерода, муравьиную кислоту и воду, выполнялась в условиях разрежения (р ~ 8÷10 мм рт.ст.) при температуре 50-60°С в течение 15÷30 мин.

Рисунок 148 – Внешний вид пористых карбидокремниевых каркасов (ФГУП «ВИАМ») оставлялся в реакционном сосуде для гелеобразования, далее проводилась многоступенчатая сушка при температурах 70-150°С, карбонизация при температуре 750-850°С в атмосфере аргона и последующее карботермическое восстановление при температуре 1570-1600°С (выдержка – 3 ч, Ar), далее описанные циклы повторялись.

Рентгенофазовый анализ показал, что в образце присутствует смесь фаз гексагонального и кубического карбида кремния.

Микроструктура скола образца в глубине его объема показананарис. 149 (СЭМ).



Рисунок 149 – Микроструктура объема поры SiC-композита после модифицирования с применением золь-г ель метода

Для образцов типично образование на поверхности крупных частиц, формирующих исходный пористый материал, слоя наноструктурированных глобулярных частиц. В объеме пор происходит рост одномерных частиц – волокон, диаметр которых различен: большая часть имеет диаметр менее 50 нм при длине 200-400 нм, однако встречаются и кристаллы с диаметром ~70-150 нм и длиной более 2-3 мкм. Взаимное расположение этих агрегатов создает трехмерную каркасоподобную структуру. Применение режима фазового контраста позволяет говорить об отсутствии в объеме материала существенных примесей других фаз. Следует отметить, что имеется большая доля свободных пор, которые еще моглибы быть насыщенны упрочняющей фазой. Варырование условий пропитки, гелеобразования и высокотемпературного синтезапозволяет изменять микроморфологию образующихся частиц.

В ряде случаев в объеме образцов зафиксировано образование протяженных монокристаллических волокон карбидакремния с диаметром 80-100 нм и длиной по меньшей мере 10 мкм (т.е. отношение диаметра к длине составляет ≥100-125). На рис. 150 более подробно показано начало монокристаллического волокна – видно, что основная часть «уса» представляет собойограненный кристалл, а на вершине имеется коническая часть, на которой сконцентрированы нанокристаллы другой фазы.

Подробное исследование объемной структуры образцов до и после заполнения

их порового пространства наноструктурированным карбидом кремния выполненос использованием метода рентгеновской компьютерной микротомографии.



Рисунок 150 – Микроструктура монокристалла SiC, СЭМ

Съемка образца композиционного материала на базе карбида кремния производилась в три этапа. На первом этапе исходный образец исследовался целиком с разрешением 6,2 мкм; основные параметры съемки: фильтр – алюминиевая фольга 0,5 мм, напряжение на трубке – 59 кВ, сила тока на трубке – 167 мкА, угол вращения – 0,4°, количество накоплений в точке – 10.

Далее выполнялось исследование увеличенного фрагмента центральной части образца с разрешением 1 мкм; при съемке фильтр не применялся, напряжение на трубке – 100 кВ, сила тока на трубке – 100 мкА, угол вращения – 0,3°, количество накоплений в точке – 15.

Повторное изучение изменений микроструктуры увеличенного фрагмента центральной части образца выполнялось уже после его насыщения высокодисперсной фазой (разрешение 1 мкм), параметры съемки на данном этапе соответствовали предыдущему эксперименту.

Исследование с разрешением ~ 6 мкм позволило получить обзорные ренгеновские плоскостные срезы всего образца (рис. 151), выявить возможные макроскопические дефекты. Установлено, что в объеме исходного образца отсутствуют крупные дефекты, пустоты или включения отдельных фаз.

Съемка с разрешением 1 мкм позволила более детально изучить строение пустотного пространства образца до заполнения пор, визуализировать его и оценить его статистические характеристики. Для их расчетов локальная кубическая область с ребром 0,5 мм, для построения модели пустотного пространства в объеме образца применялся куб с ребром 0,25 мм.

В результате математического анализа построена модель в 3D (рис. 152а), гдесерым цветом обозначено расположение пор в кубическом объеме материала со стороной



Рисунок 151 — Рентгеновские плотностные срезы образца в трех плоскостях (общее поле съемки 4000 мкм)

0,25 мм.

Аналогичная съемка (разрешение 1 мкм) проведена для образца, модифицированного высокодисперсным карбидом кремния. Она позволила более детально изучить строение пустотного пространства образца, визуализировать его и оценить его статистические характеристики после процесса частичного заполнения пор; на рис. 1526 представлена соответствующая объемная модель пустотного пространства.



В табл. 25 приведены статистические расчеты, характеризующие пустотное пространство изучаемого образца до и после его объемного модифицирования высокодисперсным карбидом кремния.

Рисунок 152 – Объемная модель строения пустотного пространства образца до заполнения его порового пространства высокодисперсным SiC (a) и после (б); куб с ребром 0,125 мм

Анализ полученных томографических данных в соотнесении их со значением открытой пористости, полученной методом пропитки ацетоном, позволяет говорить, что за счет применения маловязких стартовых систем произошло заполнение не только крупных пор с диаметром 1 мкм и выше (которые позволяет зафиксировать методкомпьютерной рентгеновской томографии), но пор с существенно меньшим диаметром. Таблица 25 – Характеристики геометрической микроструктуры образца до и послечастичного заполнения его пор высокодисперсным карбидом кремния

Парахот	Значение до запол-	Значение после за-	
Параметр	нения пор	полнения пор	
Объем, на основе которого поводились расчеты, мкм ³	125250000	127210000	
Общая пористость, %	23.0	15.6	
Общий объем пор, мкм ³	28815000	19865000	
Открытая пористость, %	22.6	13.5	
Объем отрытых пор, мкм ³	28337810	17472600	
Площадь поверхности открытых пор, мкм ²	18666900	13511400	
Закрытая пористость, %	0.4	2.1	
Объем закрытых пор, мкм ³	477190	2392400	
Поверхность закрытых пор, мкм ²	624970	2216300	
Число пор, изолированных от поверхности	13754	18012	

Таким образом, показана перспективность применения гибридной меюдикисинтеза нанокристаллического карбида кремния в результате гидролиза тетраэюксисилана с присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, ступенчатой сушки, карбонизации системы при умеренных температурах (с формированием высокодисперсной химически активной, максимально однородно распределенной системы SiO₂ – C) с последующим карботермическим синтезом для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевого материала.

Показано, что при осуществлении гидролиза ТЭОС и поликонденсации в присутствии фенолформальдегидной смолы при температуре ~60°С существенное изменение вязкости системы, которое может затруднить стадию пропитки при модифицировании керамического материала, происходит лишь в последние 7-9 мин, до этогов течение 30-37 мин вязкость коллоидной системы близка к исходной, поэтому можетбыть использована для заполнения порового пространства базового материала.

4.3.4. Получение пористой карбидокремниевой керамики с применением золь-гель метода и искрового плазменного спекания или горячего прессования

Как известно, пористая карбидокремниевая керамика имеет достаточно широкую область практического применения – от теплозащитных материалов до носителей катализаторов и высокотемпературных фильтров для расплавов и газов, поэтому разработка новых энергоэффективных методов ее изготовления привлекает усилия многих исследователей. Обычно пористую карбидную керамику изготавливаютприспекании микронных порошков [484], а применение наноразмерных порошков позволяет улучшить процесс консолидации.

Наиболее перспективными методами изготовления SiC-керамики на основе наноструктурированных SiC-порошков являются горячее прессование и искровое плазменное спекание (SPS) [485-489], причем последний позволяет сохранить наноразмерные зерна.

Поскольку эти методы предполагают работу при пониженном давлении и высоких температурах нами предложено совместить стадию карботермического синтеза SiC из высокодисперсной стартовой системы SiO₂-C (получаемой золь-гель техникой) с этапом формирования карбидокремниевой керамики. Предлагаемая схема действия, в результате которой восстановление SiO₂ до SiC происходит в ходе SPS-процесса, представлена в литературе весьма ограниченно, преимущественно в контексте формирования при довольно большом давлении 40 МПа при температурах ≥1700°C добавок SiC на базе исходных составов B₄C-SiO₂-C [490], композитов SiC/C на базе порошка SiO₂ и биоморфного углерода [491] или TiC-SiC в результате ступенчатого восстановления смешанной системы Ti-Si-O [492].

Целью настоящего раздела работы является разработка метода получения пористой керамики на основе карбида кремния с применением золь-гель синтеза высокодисперсной стартовой системы SiO₂-C и карботермического синтеза непосредственно в ходе искрового плазменного спекания или горячего прессования.

4.3.4.1. Золь-гель синтез высокодисперсной системы SiO₂-C

Получение стартовой системы SiO₂-C осуществлялось в соответствии сосхемой, представленной в разделе 4.3.1: на первой стадии проводился контролируемый гидролиз тетраэтокси силана с кислотным катализом (муравьиная кислота) в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы). Соотношение тетраэтокси с илана и фенолформальдегидной смолы подбиралось таким образом, чтобыотношение количества образующегося в результате пиролиза смолы к количеству SiO₂ составляло 4, поскольку показано [482], что введение некоторого избытка углерода снижает вероятность протекания побочных реакций с образованием летучего монооксида кремния. Соотношение $n(H_2O):n(Si(OC_2H_5)_4)$ составляло 5, а соотношение $n(CH_2O_2):n(Si(OC_2H_5)_4) - 4$. В результате протекания процессов гидролиза и поликонденсации при гелеобразовании сформировался прозрачный кремний-углеродсодержащий гель, что обеспечивало максимально однородное взаимное распределение прекурсоров диоксида кремния и источника углерода во всем объеме смеси.

Далее проводилась многостадийная сушка полученного геля с последующей карбонизацией ксерогелей при температуре 825±°С (выдержка в течение 1 ч) в апмосфере аргона с образованием высокодисперсного стартового состава SiO₂ – С в виде легко подвергающегося растиранию порошка.

ИК-спектроскопия показала, что для состава SiO₂-C характерно наличие широких полос поглощения с максимумом в области 1100 см⁻¹, что соответствуетваленным колебаниям связи Si-O, и полностью отсутствуют характерные для органических фрагментов ксерогелей и гелей интенсивные полосы поглощения.



Рисунок 153 – Рентгенограмма полученного высокодисперсного состава SiO₂-C

Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что несмотря на достаточно высокую температуру карбонизации (850°С) кристаллизации компонентов системы не происходит, она является

рентгеноаморфной (рис. 153).

Анализ термического поведения состава в токе воздуха показал, что, какибыло
нами отмечено в [493] и в разделе 4.3.1, наблюдается частичная капсуляция углерода, образовавшегося в результате пиролиза полимерных компонентов, застекловавшимся диоксидом кремния. В частности, это проявляется в том, что температура полноговыгорания углерода в токе воздуха для системы SiO₂-C существенно увеличивается по сравнению с таковой для чистого углерода, полученного в результате пиролизафенолформальдегидной смолы – рис. 154.



Рисунок 154 – Кривые ДСК (а) и ТГА (б) в токе воздуха для пиролитического углерода (1) и стартовой системы SiO₂-C (2), полученной золь-гель методом

Выводы о протекающих процессах стеклования в получаемой системе подтверждаются и данными низкотемпературной сорбции азота: значение удельной площади поверхности (низкотемпературная сорбция азота), составляет всего 1,7 м²/г, из которых



Рисунок155 — Кривые низкотермпературной сорбции-десорбции азота стартовой системы SiO₂-C (2), полученной золь-гель методом; во врезке — кривые распределения пор по размерам при сорбции (красная) и десорбции (синяя)

на микропоры приходится 1,3 м²/г. Построенное распределение пор по размеру по кривым адсорбции и десорбции позволяет сделать вывод о формировании бутылкообразных пор с размером полости ~10-30 нм (до ~200 нм) и диаметром горлышка ~3-4 нм – рис. 155. Удельная площадь поверхности, полученная по данным ртутной порометрии, составила менее 0,1 м²/г, а превалирующий размер пор с размером более 200 нм составил >8 мкм. Показано (СЭМ), что в результате карбонизации ксерогелей в инертной атмосфере происходит образование крупных агрегатов частиц с наноструктурированной поверхностью и пористой объемной частью – рис. 156. Исследование микроструктуры в режиме фазового контраста свидетельствует об отсутствии областей преимущественного концентрирования отдельных компонентов, что подтверждает картирование распределения целевых элементов – кремния, кислорода и углерода.



Рисунок 156– Микроструктура поверхности (a,b) и скола (c, d) полученной стартовой системы SiO₂-C (CЭM)

4.3.4.2. SPS-синтез SiC-керамики на основе высокодисперсной системы SiO₂-C

Полученную высокодисперсную стартовую систему SiO₂-С применяли в процессе SPS-получения керамики на основе SiC. Для этого исходный порошок загружался в графитовую пресс-форму, уплотнялся, вакуумировался и далее спекался под давлением и при воздействии электрических импульсов с выдержкой примаксимальной температуре в течение различного времени. Скорость нагрева для всех экспериментов поддерживали в интервале 210-230°/мин.

Поскольку выполненные ранее работы по получению нанокристаллического порошка карбида кремния показали, что его синтез в условиях динамического вакуума начинается уже при температуре 1300-1400°С [493], проведен ряд экспериментов с небольшой выдержкой в течение 10 мин при давлении 25.5 МПа и температурах 1300, 1600 и 1800С – табл. 26. Однако даже наибольшая температура синтеза 1800°С непозволила получить выход >64 %. Тем не менее, потеря массы, которая говорит о начале синтеза карбида кремния, наблюдалась уже при минимальной температуре SPS – 1300°С, что подтверждают и данные рентгенофазового анализа. Удельная площадь поверхности керамики, полученной при максимальной температуре 1800°С при выдержке 10 мин составила 101 м²/г по данным БЭТ, предел прочности при сжатии – 28,3 МПа.

Таблица 26 – Некоторые характеристики образцов, полученных при кратковременном (выдержка 10 мин) искровом плазменном спекании высокодисперсной стартовойсистемы SiO₂-C, полученной с применением золь-гель метода (давление 25,5 МПа)

Номер	Температура,	Выход	Удельная площадь по-	Предел прочности
образца	°C	SiC*, %	верхности, м ² /г**	при сжатии, МПа
1	1300	6	5	36.6
2	1600	9	66	42.8
3	1800	64	101	28.3

*Рассчитан по потере массы в ходе SPS в приближении отсутствия побочных реакций **Определена по низкотемпературной сорбции азота, БЭТ

После обработки полученных предварительных данных поставлен ряд экспериментов с более длительной выдержкой при максимальных температурах в течение 35 мин, позволяющих оценить влияние на степень протекания реакции и характеристики керамики таких технологических параметров как температура и давление, создаваемое графитовыми пуансонами пресс-формы. Некоторые свойства полученных керамических материалов приведены в табл. 27.

Рентгенофазовый анализ (рис. 157) для всех полученных образцов свидетельствует, что основной кристаллической фазой является ромбоэдрический карбидкремния (R3m), отсутствуют кристаллические примеси SiO₂, кроме того не наблюдается и гало, соответствующее аморфной форме диоксида кремния. На рентгенограммах наблюдается также малоинтенсивный рефлекс в области 2Th≈27°, который отнесен к фазе графита от графитовых прессформ, и который исчезает при прокаливании образцов для удаления избыточного углерода. Однако следует отметить, что для некоторых образцов серии 4 (температура получения 1700°С) после прокаливания на воздухе наблюдается рефлекс незначительной интенсивности при 2Th=26.5°, вероятно, относящийся к фазе кварца из не до конца прореагировавшего аморфного диоксидакремния высокодисперсной стартовой системы SiO₂-C. Оценка среднего размера кристаллиюв *L* по формуле Шерера показала, что для всех образцов это значение близко 50-60 нм.

Таблица 27 – Некоторые характеристики полученных в ходе SPS керамических образцов (выдержка при максимальной температуре 35 мин)*: плотность, предел прочности при сжатии σ, удельная площадь поверхности S.

Номер се-	Температура,	Давление,	Плотность,	Пористость**,	σ, МПа	S , м ² /г
рии об-	°C	МΠа	г/см ³	%		
разцов						
4	1700	25.5	1.59±0.20	50±6 / 55±6	40±2 /	113.2 /
			/1.43±0.20		94±5	7.1
5	1750	25.5	1.76±0.02	45.2±0.6/50±0.6	110±5 /	25.0 /
			/1.58±0.02		163±7	3.7
6	1800	25.5	1.99±0.10	38±3 / 44±3	130±7 /	37.7 /
			/1.76±0.10		251±11	1.7
7	1800	23.8	1.94±0.06	40±2 / 46±2	150±8 /	9.7/2.3
			/1.75±0.10		179±6	
8	1800	22.6	2.05±0.26	36±9/42±9	130±5 /	23.5 /
			/1.84±0.26		279±11	1.5

*В числителе данные для образцов до, а в знаменателе - после выжигания избыточного углерода из образиов при 700 °С.

**Рассчитана относительно рентгеновской плотности карбида кремния.

В ИК-спектрах образцов наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения характерной формы в области 820-970 см⁻¹ с максимумом при 880-890 см⁻¹, которая соответствует v(Si–C), кроме того имеются полосы поглощения незначительной интенсивности в области 1000-1200 см⁻¹, вероятно, соответствующей валенным колебаниям групп Si-O на поверхности карбидокремниевых частиц.

Плотность получаемых образцов до удаления избыточного углерода изменяется от 1.59 до 2.05 г/см³, что соответствует расчетной пористости от 50 до 36 %. Измеренные значения предела прочности при сжатии для образцов, полученных при температуре 1800°С в зависимости от давления, приложенного при SPS, изменяются незначи-

тельно и находятся в интервале 130-150 МПа. При понижении температуры спекания/синтеза до 1700°С происходит заметное снижение σ_{сж} до 40 МПа, что можно объ-



яснить тем, что при ~1700°C температуре карботермический синтез SiC происходит уже достаточно активно, а существенного для протекания процесса спекания и укрупнения частиц этой температуры недостаточно. Косвенно это подтверждают и данные по

Рисунок 157 – Рентг енограммы образцов SiC-керамики, полученной в ходе SPS-восстановления высокодисперсной системы SiO₂-C (выдержка 35 мин)

удельной площади поверхности S: для образцов, синтезированных при 1750-1800°С, значения удельной площади поверхности находятся в интервале 9.7-37.7 м²/г (при этом отсутствует четкая зависимость от условий получения). В то время, как для образцов, полученных при температуре 1700°С, значение S составляет значительно большуювеличину – 113 м²/г. Полученные кривые сорбции-десорбции азота и рассчитанное по алгоритму ВЈН распределение по размеру мелких пор в интервале 2-200 нм для группы образцов серий 5-8 также существенно отличаются от таковых для серии 4 (рис. 158). Изотермы низкотемпературной сорбции-десорбции для образцов, полученных при температурной сорбции-десорбции для образцов, полученных при температурах 1750-1800°С, как и распределения пор по размеру, аналогичны, поэтому на рис. 158 в качестве примера приведены данные для одного состава, полученного при 1750°С. Наличие гистерезиса типа Н1 свидетельствует о наличии в структуре мезопор. Форма изотермы десорбции говорит о сложной геометрии пор для образцов, синезированных при 1700°С.

Данные ртутной порометрии также выделяют из общего массива образцы, полученные при наименьшей температуре 1700°С, для которых практически отсутствуют поры с размером больше 40 нм, в то время как для остальных образцов отмечается наличие большой доли пор с размером до 300-600 нм (а для образцов серии 6 – до 1-2µм).



Рисунок 158 – Изотермы низкотемпературной сорбции-десорбции азота образцов, полученных при температуре 1700(a) и 1750 $^{\circ}$ C(c), и соответствующие распределения пор по размеру: 1700 – (b), 1750 $^{\circ}$ C – (d)

Для подбора режима удаления из образцов избыточного углерода исследоваю их термическое поведение интервале температур 20-1400°С в токе воздуха методом совмещенного ДСК/ДТА/ТГА. Показано, что максимум теплового эффектавыгорания углерода для всех образцов находится в интервале 590-632°С, далее при температуре >800°С начинается процесс окисления образовавшегося высокодисперсного карбида кремния. При окислении образцов, полученных при одинаковом давлении 25,5 МПа, но различных температурах (серии 4-6), наблюдается систематическое снижение прироста массы (с чем связано увеличение окислительной стойкости материала) при переходе значений температур синтеза от 1700 ($\Delta m = +10.0$ %) к 1800°С ($\Delta m = +8.5$ %), связанное, вероятно, с понижением дисперсности частиц SiC, увеличением их агломерации и одновременным снижением пористости с 50 до 38% (рис. 159). Дляобразцов,

полученных при 1800°С, но при различном приложенном давлении, наблюдается некоторое увеличение прироста массы за счет окисления SiC (с 7,9 до 8,5 %) при переходе давления от 22,6 к 25,5 МПа.



С учетом данных DSC/DTA/TGA удаление избыточного углерода из образцов SiCкерамики проводилось на воздухе при температуре 700°С в течение 1 ч. РФА показал, что кристаллические фазы SiO₂ в образцах отсутствуют, образование аморфных гало также не происходит; единственной кристаллической фазой является карбид кремния. Полученные значения плот-

Рисунок 159 – Термическое поведение образцов SiC-керамики, полученных при температурах 1700, 1750 и 1800 °С (P=25,5 МПа), в токе воздуха в интервале 20-1400 °С: кривые ДСК (синие) и ТГА (черные)

ности, расчетной пористости, предела прочности при сжатии и удельной площади поверхности приведены в табл. 27. Плотность образцов после выжигания остаточного углерода уменьшилась ориентировочно на 10 %, соответственно возросла пористость, которая для различных образцов варьируется от 42 до 55 %.

Несмотря на то, что физико-химические методы не показывают значительного окисления образцов, для всех образцов наблюдается существенное увеличение измеряемых значений предела прочности при сжатии в 1.5-2.3 раза, что может объясняться упрочняющим воздействием образовавшегося на поверхности карбидокремниевых частиц окисленного слоя. Это подтверждается и величинами удельной площади поверхности: для образцов, полученных при 1750 и 1800°С, - в интервале 1,5-3,7 м²/г, а для образца, синтезированного при более низкой температуре 1700°С, - до7,1 м²/г. Вид изотерм сорбции-десорбции (рис. 160) позволяет говорить о практическом отсутствиимезопор.



Рисунок 160 – Изотермы низкотемпературной сорбции-десорбции азота образцов, полученных при температуре 1700 (а) и 1750 °С (b)

Данные ртутной порометрии (рис. 161) показали, что распределение пор с размерами до 5 µм является мономодальным, причем при повышении температуры изготовления SiC-керамики снижается объем пор и растет доля крупных пор: максимум распределения смещается от 227 (температура синтеза 1700°С) к 439 нм (температурасинтез 1800°С).



Рисунок 161 – Данные ртутной порометрии: кривые интрузии (a) и соответствующие распределения пор по размеру (b)

Микроструктура срезов материалов после удаления избыточного углерода исследовалась с помощью СЭМ (рис. 162). Установлено, что для образцов, полученных при повышенных температурах 1750-1800°С, микроструктура аналогичная-формиру-



Рисунок 162 – Микроструктура образцов SiC-керамики, полученной при SPS-восстановлении высокодисперсной стартовой системы при различных температурах (P=25.5 MПa): при 1700 (a, b), 1750 (c, d) и 1800 ℃ (e,f)

ются пористые системы, состоящие из агрегатов спеченных частиц размером 200-500 нм (до 1-2 мкм), однако фиксируется инекоторое количество частиц <100 нм. Съемка в режиме фазового контраста подтверждает отсутствие примесных фаз помимо SiC. Резко отличается микроструктура образца, изготовленного при 1700°С, который имеет слоистую структуру: образец представляет собой совокупность достаточно тонких пленок толщиной 100-200 нм, состоящих из зерен оплавленной формы (линейным размером 100-500 нм).

Объемная микроструктура полученных образцов изучалась с помощью рентеновской компьютерной микротомографии (с разрешением 8,4 мкм); данные позволяют утверждать, что в объеме всех образцов отсутствуют трещины и крупные дефекты. В качестве примера на рис. 163 показаны рентгеновские плоскостные срезы для образцов серии 4 и 6 (температура синтеза 1700 и 1800°С, соответственно). Как можно видеть, для всех образцов, независимо от режима нагрева, характерно наличие некоторой неоднородности по плотности, вероятно, связанной с загрузкой исходного порошка SiO₂-С. Более наглядно распределение крупных пор (диаметром >8.4 мкм) в представлено на рис. 164, на котором представлены 3D-модели пустотного пространства.

Рассчитанная в результате моделирования общая пористость (для пор размером более 8.4 мкм) составила 1.9 и 2.9 % для керамических материалов серии 4 и 6 (коюрые



Рисунок 163 — Плоскостные рентгеновские срезы для образцов, полученных при температуре 1700 (a) и 1800 $^{\circ}$ (b), соответственно (P=25,5 МПа)



имеют расчетную интегральную пористость 55 и 44 %, соответственно). Taким образом, основную долю пористости в образцах, полученных при карботермическом синтезе SiC непосредственно в ходе SPSизготовления керасоставляют мики, поры с размеромменее 8.4 мкм.

Дополнительно проведены съемки с большим разрешением

Рисунок 164 – 3D-Модели структуры пустотного пространства образцов SiC-керамики, полученных при температуре 1700 (а, пористость 1,9%) и 1800°С (b, пористость 2,9%), соответственно (P=25,5 МПа), разрешение 8.4 мкм

4,22 мкм двух участ-

ков изученных образцов – наиболее и наименее плотного (рис. 165), для которых помимо расчета пористости осуществлено моделирование структуры порового пространства, где поры представлены в виде шариков, а каналы между ними – в виде цилиндров, рассчитанные параметры приведены в таблице 28.

Данные анализа говорят о том, что при увеличении температуры SPS с 1700 до 1800°С пористость, включающая сравнительно крупные поры с диаметром более 4.2 мкм, растет, причем как для плотных, так и для наиболее пористых участков образцов. При этом для наименее пористых участков пористость составляет 4.6-8.6%, включая большое количество закрытых пор, а для наименее плотных фрагментов – 19.8-25.6 % (около половины от общей пористости, рассчитанной по значению плотности),

265

также наблюдается снижение закрытой пористости. Для каналов же, соединяющих поры, в случае перехода от плотных к пористым участкам при небольшом увеличении среднего диаметра (с 5.5-6.0 до 7.8-8.4 мкм) происходит значительный рост средней длины канала с 32-38 до 54-60 мкм.



Рисунок 165 – Реконструкция по данным рентгеновской компьютерной томографии структуры образцов SiC-керамики, полученной SPS при 1700 и 1800 °C, и модельные структуры поровог о пространства, где поры описаны шарами (красный), а соединяющие их каналы – цилиндрами (синий), для наименее (a, c) и наиболее (b, d) плотных областей соответствующих образцов

Таблица 28 – Пористость, средний диаметр пор D_1 , среднее отношение длины к диаметру каналов между порами L_2/D_2 и количество физически изолированных элеменюв порового пространства N для наиболее и наименее плотных фрагментов образцов SiCкерамики, полученной SPS при температурах 1700 (серия 4) и 1800°C (серия 6)*

Образец	Пори-	D ₁ , мкм	L_2/D_2	Ν	Пори-	D ₁ , мкм	L_2/D_2	N
	стость, %				стость, %			
	Области <i>а</i> , <i>с</i> (наименее плотные)				Фрагмент <i>с</i> , <i>d</i> (наиболее плотный)			
Серия 4	4,6	9,7	6,4	31414	19,8	13,7	7,3	14969
Серия 6	8.6	11,0	6,9	45961	25.6	15,4	7,4	6531

*См. рис. 165, разрешение 4,22 мкм

По результатам рентгеновской компьютерной томографии показано, что присугствие посторонних включений (более рентгеновски плотных), во всех образцах составляет 0.005-0.020 %.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность предложенного метода получения пористой карбидокремниевой керамики путем искрового плазменного спекания высокодисперсного состава SiO₂-C, синтезированного золь-гель методом через гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы) с последующими сушкой и термической обработкой получившегося ксерогеля в атмосфере аргона для пиролиза органических компонентов.

Синтезированная высокодисперсная система SiO₂-С применялась для изготовления SiC-керамики с использованием искрового плазменного спекания при умеренных температурах 1700, 1750 и 1800°С и приложенном давлении 22,6, 23,8 и 25,5 МПа (время выдержки 35 мин). Рентгенофазовый анализ показал, что для всех условий процесса образуется фаза карбида кремния, небольшие примеси диоксида кремния встречались лишь в нескольких образцах, полученных при минимальной температуре 1700°С. В зависимости от условий прессования плотность полученных материалов варыировалась в интервале 1,43-1,84 г/см³, что соответствует расчетной пористостиот 55 до 42 %, соответственно. Показано, что в результате удаления избыточного углерода, заложенного соотношением SiO₂-C в высокодисперсной стартовой системе, припрокаливании образцов при температуре 700°С в течение 1 ч отмечается существенное снижение удельной площади поверхности и увеличение предела прочности при сжатии в 1,5-2,3 раза, что, вероятно, вызвано поверхностным окислением наноразмерных частиц SiC и интенсификацией в результате этого спекания по границам зерен. Данные ртутной порометрии показали, что основная доля пор в материалах имеет размер от 40 нм до 1.5 мкм с максимумами распределения при 200-500 нм. СЭМ свидетельствуето значительном отличии микроструктуры образцов, полученных при температуре спекания 1700°С, для которого характерная слоистая морфология, от остальных серийобразцов, для которых формируются пористые системы из спеченных агрегатов частиц неправильной формы со глаженными гранями размером преимущественно 200-500 нм. Ренггеновская компьютерная микротомография показала, что имеются некоторые неоднородности объемного распределения пор с размером более 8,4 мкм, что можетбыть вызвано погрешностями при предварительном уплотнении исходного порошка SiO₂-C; установлено, что крупные дефекты и трещины отсутствуют, пористость с диаметром более 8,4 мкм находится в интервале 1,9-2,9 %. Дополнительные исследования с большим разрешением 4,22 мкм показали, что наименее и наиболее плотные участки значительно различаются в пористости: 4,6-8,6 и 19,8-25,6 мкм, соответственно.

В целом, выполненные исследования продемонстрировали принципиальную возможность объединить стадии проведения карботермического синтеза высокодисперсного порошка SiC и изготовления на его основе пористой карбидокремниевойкерамики благодаря повышенной реакционной способности синтезированной золь-гель методом системы SiO₂-C и особенностям искрового плазменного спекания.

4.3.4.3. Получение пористой SiC-керамики методом горячего прессования высокодисперсной системы SiO₂-C, полученной золь-гель методом

Для изготовления керамических образцов в графитовые пресс-формы диаметром 15 мм загружались стартовые системы SiO₂-C, описание синтеза которых приведено в разделе 4.3.4.1 (температура карбонизации кремний-полимерсодержащего ксерогеля 825±25°C). Далее образцы уплотнялись, вакуумировались, камера заполнялась аргоном, после чего давление доводилось до целевого значения 20 МПа иначинался нагрев. Изготовлена серия образцов при температурах 1500, 1550, 1600, 1650 и 1700°C, время выдержки при заданных температурах составляло 30 мин, скорость нагрева 20°мин. Основные определенные свойства полученных образцов приведены в таблице 29.

Данные по потере массы, РФА и ИК-спектроскопии отражения (рис. 166), свидетельствуют о том, что уже при минимальной температуре спекания 1500°С наблюдается начало образование фазы карбида кремния, повышение температуры значиельно способствует этому процессу. При температурах синтеза 1650 и 1700°С на рентгенограммах присутствуют интенсивные рефлексы, соответствующие кубической и гексагональной модификациям SiC, на ИК-спектрах отражения имеются глубокий и выраженный минимум при 970 и максимум при 800 см⁻¹, которые свойственны для карбида кремния.

Таблица 29 – Плотность ρ , средний размер кристаллитов *L*, рассчитанный по формуле Шерера, предел прочности при сжатии σ , удельная площадь поверхности, определенная по данным низкотемпературной сорбции азота S_{N2} и ртутной порометрии S_{Hg}, а также соответствующие величины средних диаметров пор D полученной керамики в зависимости от условий изготовления

Температура	ρ, г/см ³	<i>L</i> , нм	σ, МПа	S _{N2} , м ² /Γ	D _{porN2} ¹ , HM	$S_{Hg}, M^2/\Gamma$	D _{porHg} , нм
спекания, °С							
1500	1,36	16 ²	46	35,6	2,05/8,7	13,3	8,1
1550	1,24	15	52	103,5	2,05/8,7	27,6	8,5
1600	0,98	14	37	194,4	2,35/13,7	70,6	10,0
1650	0,92	30	20	119,5	2,85/11,5	55,5	10,2
1700	1,20	37	50	83,9	$2,85/10,2^3$	38,9	10,7

^ТЧерез дробь положение второго максимума

²Большая погрешность

³Плечо



Рисунок 166 – Рентг енограммы (a) и ИК-спектры отражения (б) керамики, полученной при горячем прессовании высокодисперсной системы SiO₂-C при различных температурах

Для образца, полученного при температуре 1700°С отсутствует диффузное гало, связанное с наличием в составе аморфного диоксида кремния. Присутствующий при

~2Θ=26.6-26.8° рефлекс можно отнести и к фазе кварца, и к гексагональюй модификации графита, бумага из которого используется для изготовления керамики. В пользу графита говорит отсутствие даже следов других интенсивных рефлексов кварца и то, что интенсивность этого рефлекса изменяется не в соответствии с изменениями режимов воздействия. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шерера, увеличивается от 14-16 нм (температура синтеза 1500÷1600°С) до 30 и 37 нм (1650 и 1700°С, соответственно) (табл. 29).

При минимальной температуре горячего прессования 1500°С плотность образца максимальна – 1,36 г/см³, это вызвано активным спеканием с участием ужеразмягчающегося при данной температуре аморфного SiO₂. По мере повышения температуры спекания наблюдается значительное понижение плотности до 0,92 г/см³ (температура процесса 1650°С), при этом основным компонентом в данном случае ужеявляется карбид кремния (ориентировочная расчетная пористость ~70-71%). Как видно, на этом этапе интенсивно происходит карботермический процесс, приводящий к разрыхлению материала. При температуре же 1700°С наблюдается резкое увеличение плотности, очевидно, при этой температуре начинается спекание уже синтезированного нанокристаллического SiC. Тем не менее, и для данного случая расчетная пористость составиладостаточно большое значение 62 %.

Измерение значения предела прочности при сжатии позволило получить величины от 20 (температура спекания 1650°С) до 50-52 МПа (температуры спекания 1500 и 1700°С). Зависимость от условий получения керамики в данном эксперименте не монотонная, т.к. одновременно свой вклад вносят и процессы карботермии (способствующий увеличению пористости, разрыхляющий систему) и спекания. При чем принизких температурах спекание стимулируется присутствием большого количества аморфного стекловидного SiO₂ (что выражается в полученных значениях σ 46 и 52 МПа для температур спекания 1500 и 1550°С, соответственно), а при более высоких температурах, вероятно, происходит спекание уже самого высокодисперсного карбида кремния (при 1700°С).

Эти процессы иллюстрируются и данными по удельной площади поверхности, определенными по низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии(рис. 167,

168): происходит увеличение удельной площади поверхности с 35,6 (по сорбщи азова) и 13,3 м²/г (по интрузии ртути) за счет образования пор при карботермии до температуры спекания 1600°С ($S_{N2}=194,6 \text{ m}^2/\Gamma$, $S_{Hg}=70.6 \text{ m}^2/\Gamma$), а далее уже активизируется спекание нанокристаллического SiC, что и приводит к понижению удельной площади поверхности (до $S_{N2}=83,9 \text{ m}^2/\Gamma$, $S_{Hg}=38,9 \text{ m}^2/\Gamma$). При этом изменяется и структура пор – снижается общий объем пор, наиболее интенсивный максимум смещается в стороны больших диаметров.



Рисунок 167 – Изотермы адсорбции и десорбции азота (a) на образцах, полученных при различных температурах, и распределение пор по размеру (б), рассчитанное по алгоритму ВЈН

По данным ртутной порометрии (табл. 29), средний размер пор незначительно увеличивается при повышении температуры горячего прессования. При этом можно видеть (рис. 168), что и объем пор, и их диаметр увеличивался в ряду температур синтеза 1500→1550→1600°С, а при переходе к температурам 1650 и 1700°С положение главного максимума незначительно смещается к меньшим диаметрам и значительно прирастает доля пор с диаметром >100 нм.

Таким образом, с применением предложенного метода, включающего осуществление карботермического синтеза *in situ*, непосредственно в ходе изготовления керамики методом горячего прессования в атмосфере инертного газа, уже при температуре синтеза 1500-1550°С получены мезопористые образцы, содержащие в своем составе нанокристаллический карбид кремния. Размер кристаллитов составил от 15 (1550°С) до



Рисунок 168 – Распределение пор по размеру в интервале 5-2000 нм, по данным ртутной порометрии

37 нм (1700°С). При этом данные РФА и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что при температуре спекания 1700°С (время выдержки 30 мин) произошла полная конверсия SiO₂ в SiC; плотность составила 1,20 г/см³, расчетная пористость – 62 %, предел прочности при сжатии – 50 МПа, а удельная площадь по БЭТ составила >80 м²/г.

4.3.4. О возможности повышения реакционной способности высокодисперсных стартовых составов SiO₂-C, получаемых золь-гель методом

Выполненные исследования показали перспективность использования подходов золь-гель техники для получения высокодисперсных стартовых составов SiO₂-C для синтеза в относительно мягких условиях нанокристаллических порошков SiC, наноструктурированных покрытий, модифицирующих матриц композиционных материалов и керамики на основе SiC путем горячего прессования или искрового плазменного спекания систем SiO₂-C. При этом отмечено, что на реакционной способности получаемых составов сказываются не только соотношение компонентов n(C):n(SiO₂) в стартовых составах, получаемых при пиролизе ксерогелей, но и условия процесса карбонизации – температура и время выдержки.

Так, в осуществленных ранее экспериментах по получению нанокристаллического порошка карбида кремния (раздел 4.3.1) и по заполнению SiC-матрицей пористых композиционных материалов (раздел 4.3.3) показано, что характеристикивысокодисперсных систем SiO₂-C, получаемых при карбонизации кремний-полимерсодержащих ксерогелей в инертной среде или при пониженном давлении при разных температурах (при 825±25 и при 600±10°C, соответственно), значительно различаются. Для состава, полученного при более высокой температуре, отчетливо прослеживается эффект

272

капсуляции образующегося углерода аморфным диоксидом кремния; значиельно различаются удельные площади поверхности. Обычно применяемая температура карбонизации для фенолформальдегидных смол ~800-1000°С обусловлена тем, что приуказанной температуре происходит окончательная деструкция полимера, включая дегидрирование ароматических колец [444, 446, 494]. При этом процесс проводятв коксовой засыпке при атмосферном давлении. Однако при осуществлении карбонизации фенолформальдегидных смол, выступающих в качестве источника углерода приконтролируемом гидролизе ТЭОС в их растворах [493, 495], в условиях динамического вакуума на реакционную способность составов SiO₂-C в процессе последующего карботермического получения SiC возможно влияние путем изменения температуры и длительности карбонизации ксерогеля.

Целью настоящего раздела работы определение влияния условий карбонизации (температуры, времени выдержки) полученных золь-гель методом кремний-полимерсодержащих ксерогелей на реакционную способность получаемых высокодисперсных стартовых систем SiO₂-C для последующего синтеза нанокристаллического карбида кремния.

Прозрачные кремний-полимерсодержащие гели получались в результате гидролиза ТЭОС водой (катализатор – муравьиная кислота) в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы). Ранее [482] нами показано, что введение избыточного по сравнению со стехиометрией количества углерода позволяет снизить вероятность протекания побочных реакций с образованием SiO, поэтому в данном разделе отношение n(C):n(SiO₂) составляло 3,05:1.

Отношения $n(H_2O):n{Si(OC_2H_5)_4}=5, n(CH_2O_2):n{Si(OC_2H_5)_4}=4;$ температура поддерживалась в интервале 40-50°С. Образовавшийся транспарентный гель подвергался многоступенчатой сушке при температурах 70-150°С до прекращения изменения массы.

Для пиролиза органических компонентов ксерогель подвергался термообработке в условиях динамического вакуума (остаточное давление ~1·10⁻¹÷ 1·10⁻² ммрт.ст.) при температурах 400, 600, 800 и 1000°С с выдержкой при заданной температуре в течение 1, 3 и 6 ч (табл. 30). Высокодисперсные системы SiO₂-C, полученные при температуре 400°C, имели буроватый цвет (что может свидетельствовать о неполном протекании пиролиза фенолформальдегидной смолы), а при более высоких температурах (600, 800 и 1000°C) – представляли собой порошки черного цвета.

Отличие ИК-спектра (рис. 1) образца, полученного при наиболее мягких условиях 400°С (1 ч), от такового для образца, полученного при наиболее жестких условиях 1000°С (6 ч), преимущественно, представляет собой наличие дополнительных полос поглощения, обусловленных присутствием адсорбированной и химически связанной воды. Малоинтенсивную полосу поглощения с максимумом при 1513 см⁻¹ (которая пропадает из ИК-спектров продуктов в случае пиролиза ксерогеля при температурах 600°С и выше), можно отнести к остаточным ароматическим фрагментам ксерогеля.

При этом в ИК-спектрах всех образцов присутствует интенсивная и уширенная полоса поглощения с максимумом при 1035-1075 см⁻¹ (v(Si-(OSi)); смещение максимума в сторону меньших волновых чисел по мере увеличения температуры карбонизации ксерогелей может говорить о формировании более упорядоченного трехмерного остова Si-O-Si. Плечо с максимумом при 1205-1215 см⁻¹ может указывать на присутствие на поверхности объемных частиц фрагментов, в которых углы между тетраэдрами SiO₄ близки к 180°, а малоинтенсивное плечо при ~1150 см⁻¹ может принадлежать связи C-O в структуре Si-O-C.

По данным РФА, все полученные системы SiO₂-C являются рентгеноаморфными (рис. 169). Однако, показано, что при температуре термической обработки \geq 600°C на рентгенограммах в интервале 2 Θ = 41°-48° (максимум при ~44°) начинает появляться второе менее интенсивное диффузное гало, которое может свидетельствовать о наличии локального упорядочивания в материале.

Исходя из полученных ранее данных [493, 495] мы предполагаем, что с увеличением температуры пиролиза ксерогеля происходит стеклование образующегося SiO₂ и, в результате этого, капсуляция пиролитического углерода, что должно приводить к понижению реакционной способности систем. Это проявляется в изменениях их термического поведения в токе воздуха (рис. 170, табл. 30).



Рисунок 169 – Рентгенограммы образцов систем SiO₂-C, полученных золь-гель методом при различных температурах карбонизации ксерогеля: 400 (а), 600 (б), 800 (в) и 1000°C (г)



Рисунок 170 – Кривые ДСК систем SiO₂-C, полученных при времени выдержки 1 (а), 3 (б) и 6 ч (в), а также кривые ТГА для систем, полученных при различных температурах с выдержкой 6 ч (г)

Таблица 30 – Максимумы тепловых эффектов для полученных в различных условиях систем SiO₂-C (ток воздуха, интервал температур 100-1200°C)

Наименование	Условия получения SiO ₂ -С		Температура оконча-	Максимум экзо-эф-		Максимум экзо-	
образца	Температура, °С	Время выдержки, ч	ния потери массы, °С	фекта, °С (в потерей		эффекта, °С (без	
				М	ассы)	потери	массы)
400_1	400	1	~700	607	711*	-	1173
400_3		3	~700	601	716*	-	-
400_6		6	~700	608	711*	-	-
600_1	600	1	~716	604	707*	-	-
600_3		3	~740	623	725*	-	-
600_6		6	~763	628	732, плечо	-	-
800_1	800	1	~855	660	751	-	-
800_3		3	~835	654	742	-	1129
800_6		6	~877	678	766	-	1150
1000_1	1000	1	~953	678	775	-	1103
1000_3		3	~945	680	778	1072	1146
1000_6		6	~990	669	778	1082	1140

*Очень слабое плечо

Для образцов составов SiO₂-C, полученных в результате карбонизации притемпературе 400°C, независимо от времени выдержки выгорание углерода начинается при ~400 и заканчивается при ~700°C. Уже при термообработке ксерогелей при 600°C наблюдается значительное уширение экзо-эффекта, связанного с окислением образовавшегося углерода, а при увеличении времени выдержки (1 \rightarrow 6 ч) происходитсмещение его максимума с 604 до 628°C и формируется высокотемпературное плечо; температура завершения изменения массы также значительно увеличивается (716 \rightarrow 763°C).

Для образцов составов SiO₂-C, полученных при температурах термической обработке ксерогелей 800 и 1000°C, выгорание углерода происходит в виде двухступенчатого процесса, чему соответствуют два максимума экзотермических эффектов. При этом, если для образцов, получаемых при температуре 800°C, свойственно повышение температур процесса окисления в зависимости от увеличения времени выдержки, то для составов, полученных при 1000°C, такая зависимость выражена менее четко:практически не происходит смещение максимумов тепловых эффектов, но заметно увеличивается температура завершения потери массы (до ~990°C).

Показано, что при переходе температуры термической обработки от 600к 1000°С наблюдаются все нарастающие эффекты, затрудняющие окисление углеродавсистеме SiO₂-C. Отмечено, что воздействие увеличения температуры более значительно, чем изменение времени выдержки.

Отмечено, что для образцов, преимущественно полученных при 800 и 1000°С, на кривых ДСК присутствуют слабые и размытые высокотемпературные экзо-эффекты с максимумами при 1100-1173°, которые не сопровождаются изменениями массы и, вероятно, связаны с протекающими процессами структурирования аморфной фазы. Для образцов же, образовавшихся при наивысшей температуре 1000°С и длительных временах выдержки (3 и 6 ч), дополнительно присутствует тепловой эффект с максимумом при 1072-1082°С, который может соответствовать кристаллизации SiO₂.

Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия показали, что при нагреве полученных при различных условиях составов SiO₂-C до 1200°C в условиях ДСК/ДТА/ТГА-эксперимента в токе воздуха кристаллическая фаза кристобалита



Рисунок 171 – Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов SiO₂, полученных в результате нагрева до 1200°С в токе воздуха при ДСК/ТГА/ДТА стартовых систем SiO₂-C, синтезированных при температуре карбонизации 1000°С

образуется только для образцов, подвергшихся карбонизации при наиболее жестком воздействии 1000_3 и 1000_6 (рис. 171). Для фазы кристобалита в ИК-спектрах появляется полоса поглощения с максимумом при 620 см⁻¹. Эти данные подтверждают предпо-

ложение о том, что широкий экзо-термический эффект низкой интенсивностис максимумом при 1072-1082°С, имеющийся на кривых ДСК образцов, полученных при 1000°С (3 и 6 ч), который отсутствует для прочих образцов (рис. 170, табл. 30), связанс формированием кристаллической фазы кристобалита. Необходимо отметить, что формирование этой фазы нами ранее не наблюдалось [492] при нагреве даже до 1400°С ксерогелей, полученных в результате гидролиза ТЭОС с участием в качествекатализатора муравьиной кислоты,

СЭМ образцов после удаления углерода при нагреве в токе воздуха до 1200°С тоже демонстрирует существенные различия в протекающих процессов (рис. 172). Для порошков SiO₂, образовавшегося после выжигания при нагреве до 1200°С углеродаиз образцов 400_1÷400_6, наблюдается повышенная пористость, отсутствуют следы подплавления, форма частиц исходного ксерогеля практически не изменилась, размер частиц в агломератах SiO₂ – 20-50 нм. Для порошков SiO₂ на основе стартовых систем, полученных при температуре 600°С, форма макро-частиц также не изменилась, но микроморфология имеет несомненные следы укрупнения и срастания частиц в более крупные и оплавленные. Для в целом сохранивших форму ксерогеля крупинок SiO₂, полученных при выжигании углерода из систем 800_1÷800_6, наблюдается формирование стекловидной поверхности.



Рисунок 172 – Микроструктура порошков SiO₂, полученных при нагреве в токе воздуха систем SiO₂-С, процесс карбонизации ксерогелей которых осуществлялся при температурах 400 (a,б), 600 (в,г), 800 (д,е) и 1000°С (ж-к) в течение 6 ч

Аналогично ведет себя и образец, полученного на основе системы SiO₂-C № 1000_1. В случае же более длительной выдержки при карбонизации ксерогелей при 1000°C (в течение 3 и 6 ч) изменяется уже не только микро-, но макроморфология порошка SiO₂: он представляет собой пустотелые сфероподобные гранулы со стенками толщиной 5-10 мкм, на поверхности которых заметны линии кристаллизации кристобалита. Очевидно, «раздувание» исходных макрочастиц ксерогеля произошло в результате окисления углерода, находящегося в менее доступных закрытых порах.

УМУРН свидетельствует о значительном влиянии условий карбонизации ксерогелей на процесс структурирования продуктов: по мере увеличения температуры и времени выдержки отмечено уменьшение характерного размера крупномасштабных агрегатов (диаметром от ≈40 нм до ≈2,8 мкм); одновременно с этим наблюдается увеличение фрактальной размерности их поверхности.

Сравнительная реакционная способность составов SiO₂-C, полученных приразных условиях карбонизации ксерогеля, оценивалась путем изучения их термического поведения в токе аргона в интервале температур 20-1500°C; данные представлены на рис. 173, 174.



Рисунок 173 – Термическое поведение в токе аргона составов SiO₂-C, полученных при наиболее мягких (400°C, 1 ч) (а) и жестких (1000°C, 6 ч) (б) условиях карбонизации

Как видно из рис. 173, на котором в качестве примера приведены полные картины ДСК/ТГА/ДТА-экспериментов в токе аргона для составов, полученных при наиболее мягких (400°С, 1 ч) и жестких (1000°С, 6 ч) условиях карбонизации, длявсех образцов при температурах <300°С наблюдается потеря массы на ~2-4 %, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, связанная с процессами десорбции легколетучих газов. Помимо этого, для образцов, полученных при пиролизе ксерогелей при температурах 400 и, менее выраженно, 600°С, в интервале температур 300-800°С наблюдается значительная потеря массы (11 и 3-4,5 %, соответственно), что мы относим к процессу пиролиза органических фрагментов (деструкция ароматических колец), остающихся при низкотемпературной карбонизации в составе получаемых продуктов.

Так как ранее [482, 496] в результате термодинамического моделирования показано, что карботермический синтез SiC при температуре ниже 800°C невозможен даже при понижении давления до 1·10⁻³ атм, чтобы нивелировать влияние побочных процессов десорбции и деструкции остаточных ароматических фрагментов, количественный анализ потери массы образцов, обусловленный получением карбида кремния, осуществлялся в интервале 800-1500°C (табл. 31).

Показано, что повышение температуры термической обработки ксерогелей существенно снижает реакционную способность образующихся систем SiO₂-C: выход SiC уменьшается с ~35-39 % до 10-20 % (особенно, для 800_6 и 1000_1÷1000_6); некоторое снижение химической активности происходит и при увеличении времени выдержки (особенно сильно проявляется для образцов, полученных при температуре 1000°С).

Таблица 31 – Потеря массы образцов SiO₂-C в ходе нагрева в токе аргона до 1500°C в интервале температур 800-1500°C, расчетный выход SiC и средний размер кристаллитов, оцененный по формуле Шерера *L*

Наименование образца	Потеря массы, %	Выход SiC*, %	<i>L</i> , нм
400_1	22,7	39	15
400_3	20,5	35	15
400_6	21,5	37	16
600_1	18	31	14
600_3	14,8	25	16
600_6	17,3	30	17
800_1	13,6	23	14
800_3	15	26	15
800_6	12,2	21	16
1000_1	11,7	20	18
1000_3	12,3	21	16
1000_6	5,6	10	39**

*В приближении протекания исключительно реакции образования SiC без учета возможной отгонки SiO

**Большая погрешность

РФА (рис. 175) и ИК-спектроскопия подтвердили факт, что наблюдаемая потеря массы связана с образованием карбида кремния; насколько можно судить по достаточно уширенным рефлексам, SiC образуется в кубической и гексагональной модификациях. Причем интенсивность рефлексов SiC изменяется симбатно значениям выхода, рассчитанными по потере массы в результате карботермического восстановления в интервале температур 800-1500°С (табл. 31, рис. 173-174). Максимальный выходолмечается для состава SiO₂-C, карбонизация которого проводилась при наиболее мягких условиях – 400°С, 1 ч. Размер кристаллитов SiC, рассчитанный по формуле Шерера, составлял 14-18 нм, а для резко выделяющегося образца 1000_6 – ~39 нм.



Рисунок 174 – Кривые ТГА для систем SiO₂-C, синтезированных при различных температурах и времени выдержки в течение 1 (а), 3 (б) и 6 ч (в), полученные в токе аргона в интервале температур 800-1500°C

Рисунок 175 – Рентг енограммы продуктов SiO₂-C-SiC, полученных при ДСК/ТГА в токе аргона (до 1500°С) систем SiO₂-C, синтезированных при различных температурах и временивыдержки в течение 1 (а), 3 (б) и 6 ч (в)

Термическое поведение в токе воздуха продуктов состава SiO₂-C-SiC, полученных при карботермическом синтезе SiC в условиях ДСК/ТГА/ДТА-эксперимента (в токе аргона, до 1500°C), исследовалось в интервале температур 20-1400°C. Нанокристаллический карбид кремния уже при температуре >800-1000°C [493] должен окисляться с приростом массы, соответствующим его количеству и реакционной способности, связанной с дисперсностью. Однако, как видно на рис. 176, где в качестве примера приведены данные для систем, полученных при времени выдержки ксерогелей при карбонизации 1 ч, для всех составов SiO₂-C-SiC (независимо от условий синтеза исходных SiO₂-C) наблюдается значительное увеличение температуры выгорания остаточного углерода, что связаю с его значительной капсуляцией при дополнительном нагреве порошков SiO₂-C до температуры 1500°C.

При этом, для образцов SiO₂-C-SiC, полученных в токе аргона на основе составов $400_1 \div 800_3$, процессы окисления капсулированного углерода (проходящего в две стадии) и синтезированного в токе аргона нанодис персного карбида кремния не перекрываются: выгорание углерода завершается при температуре 970-1010°C (образцы $400_1 \div 600_6$) и 1000-1100°C (образцы $800_1 \div 800_3$), а прирост массы засчетокисления SiC начинается при температуре 1020-1060°C и 1140-1180°C, соответственно.



Рисунок 176 – Данные термического анализа в токе воздуха продуктов SiO₂-C-SiC, полученных при анализе термического поведения в токе аргона систем SiO₂-C(табл. 31), синтезированных при различных температурах карбонизации (время выдержки 1 ч): 400 (а), 600 (б), 800 (в) и 1000°C (г)

Выделяется своим поведением образец SiO₂-C-SiC, для синтеза которого использовалась стартовая система 800_6: для нее при температуре ~1035°C наблюдается прирост массы за счет окисления SiC, который далее сменяется потерей массы из-за продолжающегося окисления капсулированного углерода вплоть до температуры 1275°С. Для систем же SiO₂-C-SiC, полученных из стартовых образцов SiO₂-C 1000_1÷1000_6, потеря массы происходит в три ступени и продолжается до 1400°С. Таким образом, невозможно сделать достоверный вывод о том, наложились ли процессы окисления SiC и капсулированного углерода или в данном случае наблюдается капсуляция и самого карбида кремния, что препятствует его взаимодействию с кислородом воздуха.

В целом, можно заключить, что наблюдающийся при анализе термического поведения образцов SiO₂-C-SiC прирост массы тем выше, чем больше рассчитанный выход карбида кремния. При этом несомненна корреляция реакционной способности стартовых систем SiO₂-C, полученных в различных условиях, температуры и времени выдержки в ходе карбонизации кремний-полимерсодержащих ксерогелей.

Таким образом, показано, что при термической обработке при пониженном давлении полученных золь-гель методом кремний-полимерсодержащих ксерогелей в существенно различающихся условиях (температуры 400, 600, 800 и 1000°С, времявыдержки – 1, 3 и 6 ч) происходит получение рентгеноаморфных, высокодис персных составов SiO₂-С, для которых различаются микроструктура и термическое поведение как в токе воздуха, так и в токе аргона. Установлено, что по мере увеличения температуры пиролиза органических фрагментов ксерогеля наблюдается усиление эффекта капсулирования образующегося углерода аморфным диоксидом кремния, что выражается в повышении температуры выгорания углерода в ходе нагрева состава SiO₂-C в токе воздуха и в снижении его реакционной способности в реакции карботермического синеза SiC: так, при повышении температуры карбонизации ксерогелей с 400 до 1000°С расчетный выход карбида кремния уменьшается с 35-39 до 10-21 %.

4.4. Заключение по главе 4

В настоящей главе рассмотрены возможности получения нанокристаллического карбида кремния в виде порошка, SiC-керамики, тонких пленок и модифицирующих матриц композиционных материалов.

Разработан метод получения пористых карбидокремниевых керамических изделий по полимерной технологии с использованием в качестве источника кремния природного сырья – диатомитового порошка марки «Биокремнезем». Поскольку диатомитовый порошок является микро- и нанопористым, данная технология даетвозможность осуществить процесс карботермического получения SiC при умеренных температурах 1400±20°С (в условиях динамического вакуума). Полученные керамические образцы имеют плотность 0,50-0,58 г/см³ (пористость 82-84 %). Значения разрушающего напряжения при сжатии для всех образцов составили 3.7÷6,3 МПа. Установлено, что в качестве примесной фазы образуется <5% FeSi. Показано, что варьируя соотношение SiO₂-С (углерод образуется при пиролизе фенольной смолы) можно изменять размер агрегатов частиц SiC, степень их агрегации и возможность диспергирования в водной суспензии при ультразвуковом воздействии, хотя размер кристаллитов для всех составов находится в узком интервале 23-30 нм и, очевидно, определяется в основном температурой процесса. Данные СЭМ свидетельствуют, что микроструктура образцов SiCкерамики аналогична и представляет собой агрегаты наночастиц (со средним диаметром 20-100 нм) размером преимущественно 0,5-2,0 мкм. Показано, что помереувеличения содержания избыточного углерода в исходных образцах степень агрегации частиц SiC уменьшается, смещается начало окисления наночастиц SiC в сторону пониженных температур (на 50-100°С), растет объем и диаметр пор.

Данный метод удобен с точки зрения создания пористых керамических материалов на основе карбида кремния, в том числе сложной геометрии, может быть полезен для получения наноструктурированных микропорошков SiC.

Разработан гибридный метод синтеза нанокристаллического карбида кремния, включающий стадии 1) контролируемого гидролиза кремнийсодержащего прекурсора – тетраэтоксисилана (катализатор – муравьиная кислота) в присутствии в растворе полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы) с образованием прозрачных гелей, 2) многоступенчатой сушки с образованием ксерогеля, 3) карбонизации ксерогелей в условиях динамического вакуума или атмосфере инерлюго газа, в результате чего формируются высокодисперсные химически активные рентгеноаморфные составы SiO₂-C, компоненты которых максимально равномерно распределены друг в друге, 4) карботермического синтеза при относительной мягких условиях при пониженном давлении.

Показано, что в применением описанного алгоритма возможен синтез высокодисперсного порошка SiC при температурах ≤1500°C: образование карбида кремнияв β-модификации по данным РФА и ИК-спектроскопии наблюдали, начиная с температуры синтеза 1300°С, повышение температуры синтеза до 1400 и 1500°С приводило к полному протеканию процесса независимо от времени выдержки. Данные СЭМ, позволяют сделать вывод о том, что при длительной выдержке при температуре 1200°С также происходит синтез карбида кремния - на поверхности исходной системы SiO₂-C формируются округлые агрегаты размером 300-600 нм (до 1 мкм), состоящие из мелких глобулярных частиц с диаметром 10-20 нм, которые далее наблюдаются в существенно большем количестве в продуктах синтеза при температуре 1300°С. Установлено, что микроструктура синтезированного высокодисперсного карбида кремния существенно зависит от температуры и времени выдержки. Отмечено, что при проведении процесса при наиболее жестких условиях (1500°C, 5 ч) происходит образование ажурного каркаса с объемными порами (диаметром до 2-4 мкм), который сформирован протяженными агрегатами при одновременном наличии ограненных частиц SiC диаметром 120-250 нм.

Показана перспективность описанной гибридной методики и для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевого материала. Вискозиметрические исследования позволили установить, что путем изменения концентрации катализатора гидролиза тетраэтоксисилана – муравьиной кислоты – можнозначительно изменить скорость образования малотекучего геля, что важно дляпланирования процесса пропитки исходного пористого материала. Установлено, что при температуре процесса ~60°С после инициирования гидролиза коллоидная система можетсохранять вязкость, близкую к таковой для негидролизованного раствора, в течение 30-40 мин, а увеличение вязкости до значения 300сП происходит на финальном этапевсего за 7-9 мин. Установлено, что в результате пропитки пористой SiC-керамики коллоидными системами, сушки, карбонизации и последующего карботермического восстановления при температуре 1570-1600°С (3 ч, Ar) в образцах наблюдается смесь фаз гексагонального и кубического карбида кремния. При этом на поверхности крупных частиц SiC, формирующих исходный пористый материал, образуется слой наноструктурированных глобулярных частиц, в объеме же пор происходит рост одномерных частиц – волокон, диаметр которых различен: большая часть имеет диаметр менее 50 нм придлине 200-400 нм, однако встречаются и кристаллы с диаметром ~70-150 нм и длиной более 2-3 мкм. Взаимное расположение этих агрегатов создает трехмернуюкаркасоподобную структуру.

Предложен новый метод получения пористой карбидокремниевой керамикипутем искрового плазменного спекания или горячего прессования высокодисперсного стартового состава SiO₂-C, синтезированного золь-гель методом.

Искровое плазменное спекания системы SiO₂-C (с избыточным содержанием углерода) для изготовления SiC-керамики применялось при умеренных температурах 1700, 1750 и 1800°С и приложенном давлении 22,6, 23,8 и 25,5 МПа (время выдержки 35 мин). РФА показал, что во всех случаях образуется фаза карбида кремния, небольшие примеси диоксида кремния встречались лишь в некоторых образцах, полученных при минимальной температуре 1700°С. В зависимости от условий прессования плотность полученных материалов варьировалась в интервале 1,43-1,84 г/см³ (расчетная пористость от 55 до 42 %, соответственно). Предел прочности при сжатии изменялся от 94 до 279 МПа в зависимости от условий синтеза. Показано, что в результате удаления избыточного углерода, заложенного соотношением SiO₂:С в высокодисперснойстартовой системе, при прокаливании образцов при температуре 700°С в течение 1 ч отмечается существенное снижение удельной площади поверхности и увеличение предела прочности при сжатии в 1.5-2.3 раза, что, вероятно, вызвано поверхностным окислением наноразмерных частиц SiC и интенсификацией в результате этого спекания по границам зерен. СЭМ свидетельствует о значительном отличии микроструктуры образцов, полученных при температуре спекания 1700°С, для которого характерная слоистая морфология, в отличие от остальных серий образцов, для которых формируются пористые системы из спеченных агрегатов частиц неправильной формы со глаженными гранями размером преимущественно 200-500 нм.

Получение пористых карбидокремниевых керамических образцов путем горячего прессования высокодисперсной системы SiO₂-C проводилось в атмосфереинергного газа при температурах 1500-1700°C (время выдержки 30 мин). Установлено, что начало образования нанокристаллического SiC происходит уже при температуре 1500-1550°C, полностью карботермическое восстановление происходит при температуре 1700°C. Размер кристаллитов карбида кремния составил от 15 (1550°C) до 37 нм (1700°C). Плотность образца SiC-керамики, полученной при максимальной температуре, составила 1,20 г/см³, расчетная пористость – 62 %, предел прочности при сжалии – 50 МПа, а удельная площадь поверхности – >80 м²/г.

Экспериментально исследована возможность повышения реакционной способности получаемых золь-гель методом высокодисперсных стартовых составов SiO₂-C. Показано, что в зависимости от температуры (400, 600, 800 и 1000°С) и длительности (1, 3 и 6 ч) термической обработки ксерогелей при пониженном давлении значиельно изменяются целевые свойства продуктов. Для систем, получаемых при минимальных температурах 400 и 600°С, отмечен неполный пиролиз полимерного источника углерода фенолформальдегидной смолы (не завершается процесс дегидрирования ароматических фрагментов, причем увеличение времени выдержки не оказывает существенного влияния на степень деструкции), что, впрочем, не создает преград для протекания синтеза карбида кремния. При повышении же температуры карбонизации наблюдается эффект капсулирования образующегося при пиролизе углерода диоксидом кремния, что снижает реакционную способность системы в целом и отчетливо проявляется при нагреве систем SiO₂-C до температуры 1500°C в токе аргона ходе ДСК/ТГА-эксперимента: повышение температуры карбонизации ксерогелей с 400 до 1000°С и увеличение длительности с 1 до 6 с снижает расчетный выход карбида кремния с 35-39 до 10-21 %.

5. Разработка методов синтеза нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов элементов IV и VБ групп

5.1. Введение

Как известно, карбиды гафния, циркония, титана, тантала и их твердые растворы относятся к группе тугоплавких твердых карбидов. Эти соединения имеют температуры плавления выше 3000°С, высокую твердость, химическую инертность ифазовую стабильность в широком интервале температур [127, 498]. Их способность образовывать твердые растворы друг с другом [310, 498] дает возможность направленномодифицировать термомеханические свойства сложных карбидных систем. Отдельное внимание привлекают сложные карбиды тантала-циркония и тантала-гафния, для которых некоторые исследователи отмечали экстремальные зависимости физико-химических свойств (удельное электрическое сопротивление, микротвердость, коэффициент термического расширения) от состава [499, 500]. Давление пара над этими карбидами в высокотемпературной области на 3-7 порядков ниже [501, 502], чем для карбидакремния – основного материала для высокотемпературных применений: при температуре 2500°С для ТіС парциальное давление пара (мм рт. ст.) - 8,36·10⁻³ (P_C), 8,14·10⁻³ (P_{Ti}), для ZrC – 1,445·10⁻⁴ (P_C), 1,595·10⁻⁴ (P_{Zr}), для HfC – 5,17·10⁻⁵ (P_C), 5,32·10⁻⁵ (P_{Hf}), для TaC₀₇₁ (2700°С) - 5,25·10⁻⁵ (Р_с), 7.37·10⁻⁵ (Р_{та}), а для сложных карбидов в системе ТаС-НfСотмечается еще большее снижение парциального давления пара [501].

Особый интерес вызывают твердые растворы состава Ta₄HfC₅ и Ta₄ZrC₅, которые по данным [310] обладают максимальными температурами плавления (хоть и существуют работы, где показано, что в системе TaC – ZrC наивысшую точку плавления имеет состав 90TaC – 10 ZrC [311]).

Область применения указанных карбидов в низкоразмерном состоянии чрезвычайно широка, так как повышенная дисперсность порошков для шликерного получения матриц позволяет достигать больших плотностей материалов; большая удельная поверхность приводит к улучшению процессов спекания и уменьшению соответствующих температур. Упрочнение материалов, увеличение их износостойкости, трещиностойкости, прочности наблюдается при введении высокодисперсных карбидных частиц как в металлическую, так и в керамическую матрицу, что отмечалось в работах о создании ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов циркония и гафния, модифицированных карбидом кремния [248-252].

Несмотря на существование многочисленных способов получения карбидов татана, циркония, гафния и тантала, разработка методов синтеза этих сверхтугоплавких карбидов, перспективных как компоненты (улучшающие механические свойства и окислительную стабильность) ультравысокотемпературных керамических материалов HfB₂/SiC и ZrB₂/SiC, в высокодисперсном состоянии является практически важной и актуальной задачей.

При этом для понижения температуры карботермического восстановлениясоответствующих оксидов (что позволит снизить размер частиц MC) предложено использование высокодисперсных химически активных составов «MO_x-C», получаемых зольгель методом при направленном гидролизе координационных соединений (металлсодержащих прекурсоров) в присутствии полимерного источника углерода с последующей карбонизацией, что идеологически близко к описанным в главе 4 подходам.

Целями данного раздела работы являются:

1) синтез металлсодержащих прекурсоров класса алкоксидов и алкоксоацепилацетонатов металлов, а также подбор условий их гидролиза в присутствии полимерного источника углерода с образованием однородных гелей;

2) карботермический синтез и исследование наноразмерных тугоплавких карбидов металлов – TaC, TiC, ZrC, HfC, Ta₄ZrC₅ и Ta₄HfC₅.

5.2. Термодинамическое моделирование возможностей протекания процесса получения тугоплавких карбидов при пониженном давлении

Термодинамические расчеты равновесий в системах Ta₂O₅–C, TiO₂–C, ZrO₂–Cu HfO₂–C выполнялись с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО [503], для этого проведен расчет равновесных составов (мольные соотношения принимались в соответствии с реакциями 51-52) в изобарном приближении в интервалетемператур от 298,15 К (25°C) до 2773,15 К (2500°C) (шаг по температуре 10°) и давлений 1·10⁻²÷ 1·10⁻⁷ МПа. Расчеты проводились с учетом приведенных в таблице 32 индивидуальных веществ.

$$MO_2(T)+3C(T)=MC(T)+2CO(\Gamma)$$
, где M =Ti, Zr, Hf (51)

$$\Gamma a_2 O_5(T) + 7C(T) = 2TaC(T) + 5CO(\Gamma)$$
(52)

Таблица 32 – Индивидуальные вещества, учитывающиеся при термодинамических расчетах

Система	Конденсированная фаза	Газовая фаза
Ti – O – C	C(c;graphite), C(c;diamond), Ti, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , Ti ₄ O ₇ , TiC, TiO, TiO ₂	$C_n (n = 1-5), CO, CO_2, C_2O, C_3O_2, Ti,$ Ti ₂ , TiC, TiC ₂ , TiC ₄ , TiO, TiO ₂
Zr – O – C	C(c;graphite), C(c;diamond), Zr, ZrC, ZrO ₂	$C_n (n = 1-5), CO, CO_2, C_2O, C_3O_2, Zr,$ Zr ₂ , ZrC, ZrC ₂ , ZrC ₄ , ZrO, ZrO ₂
Hf - O - C	C(c;graphite), C(c;diamond), Hf, HfC, HfO ₂	C_n (<i>n</i> = 1-5), CO, CO ₂ , C ₂ O, C ₃ O ₂ , Hf, Hf ₂ , HfC, HfC ₂ , HfC ₄ , HfO, HfO ₂
Ta – O – C	C(c;graphite), C(c;diamond), Ta, TaC, Ta ₂ C, Ta ₂ O ₅	$C_n (n = 1-5), CO, CO_2, C_2O, C_3O_2, Ta,$ Ta ₂ , TaO, TaO ₂ , TaC, TaC ₂ , Ta ₂ C, Ta ₂ C ₂ , Ta ₃ C ₃

Необходимые для расчета термодинамические данные для конденсированных фаз приняты из источников [504-505]. Поскольку данные для карбидов металлов в газовой фазе в литературе отсутствовали, они были оценены совместно с д.х.н. Ю.С. Ежовым [232, 506] в результате критического анализа имеющейся информации остроении молекул и термохимических измерений [505-511].

Известно, что в системе Та-С существуют две карбидные фазы-монокарбид ТаС и субкарбид Та₂С. При заданном соотношении компонентов Ta₂O₅--С, равным 1:7 (уравнение 51), в равновесных значениях составов отсутствует Ta₂C. Показано (рис. 177), что уже при умеренном разрежении ($1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-5}$ МПа) давление газообразных компонентов в системе достигает заданной величины при температуре <1000°C, т.е. возможно протекание реакции синтеза монокарбида тантала. Расчеты, выполненные при различных соотношениях Ta₂O₅:C, показали, что в случае недостатка углерода сначала происходит образование TaC, который при повышенной температуре можетпере-
ходить в Ta₂C. Таким образом, при осуществлении синтеза при умеренных температурах и при стехиометрическом соотношении компонентов (либо при избытке углерода) образование субкарбида тантала в ходе реакции карботермического восстановления его оксида маловероятно.



Рисунок 177 – Температуры, при которых в системах MO_x-C давление г азообразных компонентов достиг ает заданных величин, (a), и равновесные составы в системе Ti-O-C при давлении P=1 атм и различных температурах

Для систем M-O-C, где M = Ti, Zr, Hf, расчет проводился при мольном соотношении MO₂:C = 1:3 (уравнение 52). Для системы Ti-O-C (в отличие от ZrO₂-C и HfO₂-C) существует несколько оксидов, поэтому получение TiC может протекать через ряд стадий восстановления – с образованием Ti₄O₇ и Ti₂O₃ (рис. 177б). При этом температурные области существования данных промежуточных продуктов существенно зависят от температуры (в изобарных условиях). Понижение же давления со значения 1 алм до $1 \cdot 10^{-4}$ атм позволяет говорить о возможности снижения температуры образования TiC с 1375-1380 до 845-850°C.

Для систем Zr-O-C и Hf-O-C наблюдается более простая картина – на основеоксидов металлов и углерода возможно образование лишь одного соединения в конденсированном состоянии – соответствующего монокарбида. Изменение давления также значительно влияет на температуру, при которой $\Delta_r G(T)$ становится меньше 0; придавлении 1·10⁻⁴ атм расчетные температуры образования ZrC и HfC составляют 1045-1050 и 1085-1090°C, соответственно. Таким образом, результаты проведенного термодинамического расчета свидетельствуют о том, что протекание карботермического синтеза для всех рассмотренных систем в случае использования умеренного разрежения с остаточным давлением ~1·10⁻⁴ атм возможно уже при температуре ниже 1200°C. Это позволяет предполагать, что полученные при столь относительно «мягких» условиях синтеза сверхтугоплавкие карбиды могут иметь повышенную дисперсность.

В наибольшей мере данный режим низкотемпературного синтеза может бытьреализован при высокой реакционной способности стартовых систем MO_x-C, что требует максимально равномерного распределения компонентов друг в другеиих повышенной дисперсности. Как было показано в главе 4, это может быть реализовано прииспользовании гибридного подхода, включающего золь-гель метод получения высокодисперсных химически активных стартовых систем на основе контролируемого гидролиза металлсодержащих прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода.

5.3. Синтез металлсодержащих прекурсоров для золь-гель синтеза высокодисперсных составов МО_х-С

В качестве танталсодержащего прекурсора по известной двухступенчатой меюдике [512] синтезировался алкоксид тантала при взаимодействии пентахлоридатанала с амиловым спиртом в атмосфере аргона (53-54):

$$TaCl_{5}(T) + 3C_{5}H_{11}OH(u_{3}6.) = Ta(OC_{5}H_{11})_{3}Cl_{2}(p-p) + 3HCl(\Gamma)$$
(53)
$$Ta(OC_{5}H_{11})_{3}Cl_{2}(p-p) + 2NH_{3}(\Gamma) + 2C_{5}H_{11}OH(u_{3}6.) = Ta(OC_{5}H_{11})_{5}(p-p) + +2NH_{4}Cl(T)$$
(54)

Отделение полученного раствора прекурсора от твердого хлорида аммонияосуществлялось центрифугированием. Анализ полноты замещения хлоридных ионов на алкоксидный фрагмент проводился путем добавления водного раствора нитрата серебра к маточному раствору, полученному при полном гидролизе водой раствора Та(OC₅H₁₁)₅ в н-пентанола. Содержание алкоксида тантала в полученном растворе определялось гравиметрически.

Синтез алкоксоацетилацетонатов циркония и гафния осуществлялся по предложенной нами методике [231, 232, 513-517] в результате термической обработки при температуре ~130°С ацетилацетонатов соответствующего металла в избытке изоамилового спирта (55):

$$[M(O_2C_5H_7)_4] + 4C_5H_{11}OH = [M(O_2C_5H_7)_2(OC_5H_{11}^{i})_2] + 2CH_3COCH_3 + 2CH_3COOC_5H_{11}$$
(55)

Степень замещения хелатных лигандов на алкоксо-фрагменты контролировалась спектрофотометрически по характерной для координированных ацетилацетонатных лигандов полосе в электронных спектрах растворов в интервале 250-320 нм.

В качестве титансодержащего прекурсора применялся раствор алкоксоацепилацетонат титана, который синтезировался путем добавления ацетилацетона к тетрабутоксиду титана (56):

$$Ti(OC_4H_9)_4 + C_5H_8O_2 = [Ti(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)] + C_4H_9OH$$
(56)

5.4. Получение нанокристаллических карбидов титана, циркония, гафния и тантала

В качестве полимерного источника углерода применялся раствор фенолформальдегидной смолы резольного типа марки ЛБС-1 в этиловом спирте, имеющий при пиролитическом разложении высокий выход углерода (~35%), растворимый в амиловом и изоамиловых спиртах, что необходимо для обеспечения смешиваемостикомпонентов. В качестве растворителей в экспериментах использовались амиловый и изоамиловый спирты.

В растворы прекурсоров вводились растворы полимерных источников углерода в необходимом для полного протекания реакции карботермии соотношении (применялся избыток по углероду), гидролиз осуществлялся водой, присутствующей в этанольном растворе смолы. После гелеобразования проводилась многоступенчатая сушка при температурах 50÷250°C с формированием ксерогелей, которые далее подвергались карбонизации при температуре 400-450°C в условиях динамического вакуума (остаточное давление ~1·10⁻³÷1·10⁻⁵ МПа). В результате пиролиза органических компонентов ксерогеля формировались высокодисперсные составы М_хО_у-С, в которых компоненты максимально равномерно распределены друг в друге. Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные стартовые системы являются рентгеноаморфными. Карботермический синтез монокарбидов металлов проводился в условиях пониженного давления (~ $1\cdot10^{-4}$ ÷ $1\cdot10^{-6}$ МПа) при температурах 850÷1400°C с выдержкой в течение 6 ч (скорость нагрева 100 °/мин). Повышенная скорость нагрева выбрана исходя из необходимости сохранения наибольшей реакционной способности оксидных компонентов. Известно, что из-за кристаллизации оксидов металлов в ходемедленного нагрева, например, полученного золь-гель методом стартового состава Ta₂O₅-C[518], отмечается значительное снижение выхода TaC. Повышение скорости нагрева до 100° /мин позволяет добиться «совмещения» процессов кристаллизации оксидов металлов и их карботермического восстановления с образованием целевых карбидов, причем осуществление нагрева в условиях динамического вакуума с постоянным удалением газообразного продукта реакции CO приводит к дополнительному смещению химического равновесия последнего процесса в сторону образования MC, где M – Ta, Ti, Zr и Hf.

Лазерный масс-спектральный элементный анализ свидетельствует, что чистота получаемых продуктов определяется таковой для применяемой фенолформальдегидной смолы: суммарное содержание примесей в получаемых карбидах находится в интервале 1-3 ат. %, в то время как для углерода, полученного при пиролизе полимерного источника, это значение составляет 2 ат. %. Основной примесью является кремний (0,2-0,4 ат. %), содержание железа варьируется в интервале $1-4\cdot10^{-2}$ ат. %, суммарное содержание мелеза варьируется в интервале $1-4\cdot10^{-2}$ ат. %, суммарное содержание составляет < 1.10⁻² ат. %.

Отсутствие в продуктах исходных оксидов, которые из-за своей ренгеноаморфности могли бы не проявляться на рентгенограммах, подтверждено с применением ИКспектроскопии.

Для высокодисперсной системы Ta₂O₅-C по данным PФА (рис. 178а) уже при температуре 850°C наблюдается образование нанокристаллического (размер кристаллитов 4±1 нм) TaC (выход 32 %). Повышение температуры до 950°C приводит к росту выхода карбида тантала до 64 %, а при температурах 1050 и 1200°C достигается полная конверсия Ta₂O₅ в TaC; размер кристаллитов составлял 6±2 и 8±3 нм, соответственно.

Данные ПЭМ (рис. 1786, в) свидетельствуют о том, что размер частиц ТаСзначительно превышает размер кристаллитов и составляет 20±8 (температура синтеза



Рисунок 178 – Рентг енограммы продуктов карботермического восстановления в условиях динамического вакуума системы Ta₂O₅-C при различных температурах (а) и микроструктура полученного при температурах 1050 (б) и 1200°C (в) TaC (ПЭМ)



Рисунок 179 – Рентг енограммы продуктов карботермического восстановления в условиях динамического вакуума системы TiO₂-C при различных температурах (а) и микроструктура полученного при температурах 1050 (б) и 1400°C (в) TiC (ПЭМ)

1050°С), 30±10 (1200°С) и 60±20 нм (1400°С); видно, что частицы имеют форму, близкую к сферической, а распределение их по размеру – достаточно узкое.

Карботермический синтез при пониженном давлении на основе системы ТіО2-С уже при температуре 950°С и выше позволяет получить кубическую фазу ТіС (рис. 179) без примесей кристаллических оксидов титана. При температуре синтеза 850°C наблюдается формирование высокодисперсного моно-

оксида титана ТіО. Повышение температуры карботермии приводит к постепенному росту среднего размера кристаллитов ТіС: 3 ± 1 нм (950°C), 7 ± 2 нм (1050°C), 8 ± 2 нм (1200°C) и 9±2 нм (1400°C). Просвечивающая электронная микроскопия с микродифракцией свидетельствует о том, что формируются нанодисперсные порошкис размерами, несколько превышающими размер кристаллитов: 12 ± 4 нм (1050°C), 13 ± 4 нм (1200°C) и 17 ± 6 нм (1400°C).



Рисунок 180 – Рентг еног раммы продуктов карботермического восстановления в условиях динамического вакуума системы ZrO₂-C при различных температурах (а) и микроструктура полученного при температурах 1200 (б) и 1400°C (в) ZrC (ПЭМ) Получение высокодисперсного карбида циркония ZrC на основе синтезированной зольгель методом системы ZrO₂-C происходит при более высоких температурах (рис. 180). Так, при температуре восстановления 1050°C в условиях динамического вакуумав

продукте, содержащем непрореагировавший моноклинный ZrO_2 , содержится 30 % нанокристаллического карбида циркония (размер кристаллитов составляет 4±1 нм). При 1200°C синтезируется чистый ZrC с размером кристаллитов 5±2 нм, а с повышением температуры синтеза до 1400°C размер кристаллитов возрастает до 8±2 нм. Размер частиц ZrC по ПЭМ составил 17±5 (1200°C) и 22±5 нм (1400°C) – рис. 180.



Рисунок 181 – Рентгенограммы продуктов карботермического восстановления в условиях динамического вакуума системы HfO₂-C при различных температурах (a), микроструктура полученного при температурах 1200 (б) и 1400°C (в) HfC (ПЭМ) Аналогичная ситуация характерна для осуществления синтеза на основе высокодисперсной системы HfO₂-C: при температуре 1050°C в продуктах содержится 15 % HfC (размер кристаллитов - 7±2 нм), апри более высоких температурах образуется исключительно кубический

карбид гафния; размер кристаллитов составляет 8±3 и 11±3 нм для температурах кар-

297

ботермического восстановления 1200 и 1400°С, соответственно (рис. 181). Размерычастиц, определенные по данным ПЭМ, близки к таковым для ZrC: 16±5 (1200°С) и 26±8 нм (1400°С).

Таким образом, показано, что с применением указанного гибридного метода, включающего контролируемый гидролиз металлсодержащих прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода, образование геля, многоступенчатую сушку, карбонизацию и последующий карботермический синтез при пониженном давлениии умеренных температурах (≤1400°С), возможно получение нанокристаллических тугоплавких карбидов с размером кристаллитов <30 нм и размером частиц <80 нм (форма частиц близка к сферической). Отмечено, что полное превращение соответствующих оксидов металлов в карбиды для ТаС и ТiС происходит уже при температуре 950°С, а для ZrC и HfC – при 1200°С.

5.5. Получение нанокристаллических сложных карбидов тантала-циркония Ta₄ZrC₅ и тантала-гафния Ta₄HfC₅

Как показано выше, с применением гибридного метода, сочетающего золь-гель синтез систем MO_x -C и карботермию при пониженном давлении возможно получение нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов, способных образовывать между собой твердые растворы [498]. В связи с этим целесообразным является применение описанных методик для синтеза вызывающих повышенный интерес сложных карбидов тантала-циркония и тантала-гафния, имеющих рекордные температуры плавления ~4000°C [310,311]. Однако синтез этих составов осложнен существенными различиями в реакционной способности исходных оксидов металлов в процессах карботермического восстановления. Представленные в разделе 5.2 данные термодинамического моделирования термического поведения системы «Ta₂O₅ – 7C» показало, что при давлении P = $1 \cdot 10^{-4}$ атм ($1 \cdot 10^{-5}$ МПа) образование монокарбида тантала разрешено уже при температуре ниже 1000 К. В то же время для систем «ZrO₂ – 3C» и «HfO₂ – 3C» притом же давлении энергия Гиббса реакции карботермического синтеза монокарбидов металлов становится отрицательной при температурах, превышающих таковые длямонокарбида тантала более, чем на 350-400 градусов.

Такое существенное различие в химической активности оксидов металлов в реакциях карботермического восстановления, которое должно приводить к синезу двухфазных образцов, по нашему мнению, можно нивелировать путем осуществления взаимодействия при минимальных температурах (при пониженном давлении в системе) и максимально однородном распределении реагирующих веществ – оксидов металлов и углерода.

Целью настоящего раздела работы являлся сравнительно низкотемпературный карботермический синтез сверхтугоплавких смешанных карбидов состава Ta₄HfC₅ и Ta₄ZrC₅ на базе высокодисперсных стартовых смесей, полученных через стадиюгидролиза растворов алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов металлов и гелеобразования в присутствии фенолформальдегидной смолы, определение элементного и фазового состава продуктов, их дисперсности и морфологии.

В качестве металлсодержащих прекурсоров использованы органические растворы алкоксида тантала Ta(OC₅H₁₁)₅ и алкоксоацетилацетонатов циркония и гафния состава [M(C₅H₇O₂)₂(OC₅H₁₁ⁱ)₂] (где M – Zr или Hf), методы синтеза которых описаны выше. В качестве полимерного углеродсодержащего компонента применялся раствор фенолформальдегидной смолы резольного типа в этиловом спирте. Для получения гелей растворы алкоксида тантала и алкоксоацетилацетонатов циркония или гафния в пентиловом спирте смешивались таким образом, чтобы соблюдалось мольное соопношение n(Ta):n(Zr/Hf) = 4:1. К полученному раствору добавлялся раствор фенолформальдегидной смолы в количестве, необходимом для карботермического восстановления оксидов металлов углеродом, образующимся после ее пиролиза. Гидролиз прекурсоров осуществлялся при комнатной температуре за счет воды, содержащейся в лиловом спирте и растворе фенолформальдегидной смолы. В течение нескольких часов образовывались связанно дисперсные системы – гели.

После многоступенчатой сушки при температурах 50-250°С ксерогели подвергались карбонизации при температуре 400-450°С в условиях динамического вакуума (P = $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ МПа) с целью пиролиза фенолформальдегидной смолы. Это даетвозможность получить максимально однородное распределение компонентов в объеме

смеси в высокодисперсном состоянии и позволяет рассчитывать на проведение синеза сверхтугоплавких карбидов при минимальных температурах.



На рисунках 182а, в показанамикроструктура поверхности частиц исходных составов Та₂О₅-HfO₂-C И Ta₂O₅-ZrO₂-С. Как видно, средний размер частиц составляет <20 нм, не наблюдается разделения фаз отдельных оксидов и углерода.

Рисунок 182 – Микроструктура поверхности макрочастиц полученных стартовых составов Ta₂O₅-ZrO₂-C (a) и Ta₂O₅-HfO₂-C (в), а также образцов состава Ta₂O₅-ZrO₂(б) и Ta₂O₅-HfO₂ (г), полученных после выжигания углерода при температуре 450°C

На рисунках

1826,г показана морфология поверхности макро-частицы стартовых составов MO₂-Ta₂O₅-С после выжигания углеродной составляющей на воздухе: значительного изменения характера поверхности не произошло, что говорит о том, что оксиды тантала и гафния/циркония распределены в материале равномерно. Выполненный по трем точкам элементный энергодисперсионный анализ подтвердил, что в исследованных областях одновременно имеются элементы кислород, углерод, гафний (или цирконий) и тантал; определенное соотношение n(Ta):n(Hf) составило ~ 4.

Полученные химически активные, максимально однородно распределенные исходные составы MO_2 - Ta_2O_5 -C(M - Zr, Hf) использовались для получения смешанных карбидов при температурах 1100÷1500°C в условиях динамического вакуума остаючном давлении 1·10⁻⁴÷1·10⁻⁶ МПа.

Проведенные предварительные эксперименты показали, что при использовании скорости нагрева образцов 20°/мин образуется двухфазная система, состоящая из карбида тантала с небольшой примесью гафния и карбида гафния со включением тантала.

Поэтому скорость нагрева печи была увеличена и составляла ~100 °/мин, выдержка при максимальной температуре – 3 ч, охлаждение осуществлялось с печью.

Согласно данным лазерного масс-спектрального элементного анализа, выполненного для продуктов синтеза при температуре 1400°С, отклонение от соотношения n(Ta):n(Zr/Hf) = 4:1 для системы TaC–ZrC составляло 0,1 ат. %, для системы TaC–HfC – 0,6 ат. %. Основными являлись технологические примеси – кремний (0,3-0,5 ат. %), железо (0,1-0,3 ат. %), содержание остальных примесей составляло 5×10⁻² ат. % иниже.

Полученные рентгенограммы продуктов приведены на рисунке 183. По данным РФА установлено, что уже при температуре синтеза 1100°С образуются кубические фазы смешанных карбидов, однако присутствуют также примесные фазы: для системы TaC – ZrC – ~ 10 % моноклинного ZrO₂; для системы TaC – HfC – небольшое количество (~ 5 %) смеси моноклинного и орторомбического HfO₂. Наличие фазы оксидов циркония или гафния свидетельствует о том, что состав смешанного карбида не соответствует заданному. В продукте синтеза при температуре 1200°С для цирконийсодержащей системы также наблюдается небольшая примесь оксида циркония. В продуктах же, полученных при температуре ≥1300°С наблюдается только кубическая фаза смешанных карбидов. Как видно из данных таблицы 33, для системы Zr-Ta-C при температуре синтеза 1300°С параметр решетки близок к таковому для карбида тантала.



Рисунок 183 – Рентг енограммы продуктов, полученных при карботермическом восстановлении при различных температур высокодисперсных систем Ta₂O₅-ZrO₂-C (a) и Ta₂O₅-HfO₂-C (б)

Таблица 33 – Параметры решетки, средние размеры кристаллитов (L), рассчиганные по методу Шерера, и средние размеры частиц (D) по данным ПЭМ смешанных карбидов, синтезированных при различных температурах

Температура	Ta4	ZrC ₅		Ta4HfC5		
синтеза, °С	a, Å	L, нм	D, нм	a, Å	L, нм	D, нм
1100	4.4516(9) + ZrO ₂	_	_	4.4518(7) + HfO ₂	_	-
1200	$4.455(1) + ZrO_2$	9±3	-	4.4570(13)	10±2	14±3
1300	4.4586(14)	10±2	12±2	4.4739(19)	12±2	13±3
1400	4.472(3)	10±2	15±3	4.4842(13)	18±6	13±3
1500	4.5099(2)	36±6	-	4.48543(12)	40±8	—
Литературные данные	4.492; 4.495 [311] 4.493(2) [515]	_	_	4.473; 4.468 [311] 4.483(1) [494] 4.483; 4.460 [516]	_	_

В таблице 33 приведены параметры решетки продуктов и размер кристаллитов, рассчитанный по методу Шерера. Следует отметить резкое увеличение размера кристаллитов для продуктов, синтезированных при температуре 1500°С, с 9÷18нм (температура синтеза 1100-1400°С) до 36÷40 нм, а параметр решетки приближается к приближается к имеющимся в литературе значениям.

Термическое поведение синтезированных при температуре 1400°С наноразмерных карбидов тантала-циркония и тантала-гафния исследовалось в интервале температур 20-1200°С в атмосфере воздуха. Установлено, что окисление карбидов начинается при существенно более низких температурах, чем это указывается в справочных изданиях для индивидуальных карбидов. Так, для карбида тантала-циркония Ta₄ZrC₅ увеличение массы наблюдалось уже при температурах >120°С (максимум экзотермического эффекта при 350°С), а для карбида тантала-гафния Ta₄HfC₅ начало окисления зафиксировано при температуре >190°С (максимум экзо-эффекта при 410°С). Полученные данные хорошо коррелируют с температурами окисления нанодисперсных карбидов, определенных в [519].



циси — рик 185. Как ви 185. Как ви 185. Как ви 185. Как ви стицы Т имеют имеют пазированных при температурах 1300 и 1400°С ники части и по размеру образцов карбидатантала-циркония Та4ZrC5, синтезированных при температурах 1300 и 1400°С

ность карбидов, синтезированных при температурах 1300 и 1400°С, исследовалась ПЭМ с микродифракцией – рис. 184, 185. Как видно, частицы Ta4ZrC5 имеют форму, близкую к сферической, порошок практически гомо-

Морфоло-

дисперс-

ГИЯ

И

дисперсный.

Для образцов Ta₄HfC₅, полученных при температурах 1200÷1400°С, идля образцов цирконийсодержащего соединения вид микрофотографий и распределений частиц по размерам аналогичен (рис. 185). Определенные в результате обработки микрофотографий значения средних размеров частиц приведены в таблице 33.

Подробное исследование микроструктуры порошков продуктов, синтезированных при температурах 1300, 1400 и 1500°С, выполнено также с использованием СЭМ. На рисунках 186-187 показаны микрофотографии для продуктов, синтезированных при этих температурах.

Поверхность образцов, полученных при 1300 и 1400°С представляет собой ассоциацию слабосвязанных частиц с диаметром 20-30 нм. В случае же осуществления синтеза при температуре 1500°С морфология сложных карбидов сильно отличается: образуются ограненные и спеченные между собой частицы со средним размером до 100-150 нм. Это коррелирует с полученными размерами кристаллитов веществ (36-40 нм), синтезированных в указанных условиях (см. табл. 33).



зом, разработанный метод, на первой стадии которого золь-гельтехнологией получены высокодисперсные химически активные составы Та2О5-ZrO2-Си Ta₂O₅-HfO₂-C, позволил существенно понизить температуру синтеза сложных карбидов, с чем в значительной мере связана и повышенная дисперсность – размер кристаллитов не

Таким обра-

Рисунок 185 – Микроструктура по данным ПЭМ и соответствующие распределения частицпо размеру образцов карбида тантала-гафния Ta4HfC5, синтезированных при температурах 1200, 1300 и 1400°C

превышал 50 нм.

Данный метод дает возможность при получении сверхтугоплавких твердых растворов избегать плавления системы и добавки спекающих добавок. Показано, что отклонение от заданного соотношения n(Ta):n(Zr/Hf), равного 4, составило менее 1 %. Синтезированные в данных условиях образцы являлись однофазными, параметры решеток близки к имеющимся в литературных источниках. Определенные пометоду Шерера средние размеры кристаллитов составляли 10-18 нм для продуктов, полученных при температурах 1300 и 1400°С, и 36-40 нм для образцов, синтезированных при температуре 1500°С.



305

Рисунок 186 – Микроструктура по данным СЭМ образцов карбида тантала-гафния Ta4ZrC5, синтезированных при температурах 1300, 1400 и 1500°С

Рисунок 187 – Микроструктура по данным СЭМ образцов карбида тантала-гафния Та4HfC5, синтезированных при температурах 1300, 1400 и 1500°С

ПЭМ с микродифракцией выявил, что полученные при температурах 1300 и 1400°С кубические нанопорошки сложных карбидов являются гомодисперсными, средние размеры частиц составляли 12-15 нм. С помощью СЭМ показаю, чю в результате синтеза при температурах 1300 и 1400°С образуются агрегаты, состоящие из слабосвязанных округлых частиц, размеры которых близки к таковым, определенным ПЭМ. Установлено, что синтезированный при повышенной температуре 1500°С продукт имеет существенно отличающуюся морфологию – частицы являются ограненными и сросшимися, их размер составляет ~ 50-150 нм.

5.5. Апробация разработанной методики для получения тонких пленок и тугоплавких матриц состава МС композиционных материалов

Одной из положительных особенностей золь-гель технологии является принципиальная возможность при минимальном изменении методики получать целевые продукты как в виде нанопорошков, так и в виде тонких пленок или модифицирующих матриц композиционных материалов. Поэтому разработанные подходы к получению нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов апробированы для получения тонких пленок карбида тантала и для создания матрицы карбида титана в составе углеродуглеродного композита.

5.5.1. Нанесение наноструктурированного покрытия карбида тантала на поверхности полированного кремния

Применение методов коллоидной химии и пониженного давления на стадии карботермического восстановления позволяет существенно понизить температуру синеза TaC, поэтому становится возможным нанесение покрытий соответствующего состава на относительно низкоплавкие подложки, например, на пластины полированного кремния. Для этого после смешения всех реакционных компонентов (растворов алкоксида тантала и фенолформальдегидной смолы) тонкая пленка наносилась на обезжиренную пластину полированного кремния методом dip-coating. После сушки и карбонизации системы проводился карботермический синтез при температуре 1050°С. Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия свидетельствует о том, что покрытие обладает хорошей сплошностью, отсутствуют крупные дефекты – рис. 188; размер частиц составляет 30-50 нм. Как видно на рис. 188в,г, перепад высот на отмеченном профиле составляет не более 40 нм, что близко к размеру зерна. Сканирование в режиме фазового контраста (рис. 188д) позволяет утверждать, что формируется однофазный слой, толщина которого составляет около 100 нм, что видно на рис. 188е, иллюстрирующем переход от покрытия к полированной пластине кремния.

Таким образом, показано, что благодаря особенностям методики удается наносить тонкие наноструктурированные пленки сверхтугоплавких карбидов на относительно легкоплавкие подложки, например, кремний.

5.5.2. Создание матрицы карбида титана в объеме С_f/С-композита

Описанная выше методика получения нанокристаллического карбида титана применялась и для создания модифицирующей матрицы карбида титана в объеме углерод-углеродного композиционного материала.



Рисунок 188 – Микроструктура покрытия ТаСпо данным СЭМ (а,б) и АСМ (в-е), профиль перепада высот (г), отмеченный на изображении (в), изображение, полученное в режиме фазового контраста (д), и переход от покрытия ТаС к полированному кремнию (е)

Для этого после смешения растворов прекурсора алкоксоацетилацетоната плана и полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы) проводилась пропитка С_f/С-композита, при этом гелеобразование происходило в поровом пространстве материала. После сушки и карбонизации осуществлялся карботермический синтез в условиях динамического вакуума при температуре 1400°С с выдержкой в течение 3 ч. При этом образующийся карбид титана заполняется межфиламентное пространство композиционного материала – рис. 189.



Рисунок 189 – Микроструктура среза получаемого композиционного материала С_f/C-TiC и распределение по нему титана и углерода

Таким образом, показано, что предложенные подходы позволяют создавањмодифицирующую матрицу в объеме пористых материалов, изменяя их механические свойств, термическое поведение и окислительные характеристики.

5.6. Заключение по главе 5

В настоящей главе благодаря выполненному многопараметрическому термодинамическому анализу равновесий в системах MO_x -C (M = Ta, Ti, Zr и Hf) в широком интервале температур и давлений показана возможность значительно снизить температуру карботермического синтеза соответствующих карбидов в случае проведения процессов в условиях умеренного разрежения (остаточное давление ~1·10⁻⁴ атм); установлено, что для всех исследованных систем возможно протекание процесса при температурах <1200°C. Для этого совместно с д.х.н. Ю.С. Ежовым дополнена база термохимических данных программного комплекса ИВТАНТЕРМО отсутствующими термохимическими характеристиками, преимущественно для карбидных кластеров в газовой фазе.

Низкотемпературный карботермический синтез реализован благодаря применению высокодисперсных, реакционно способных стартовых составов MO_x-C (M = Ta, Ti, Zr и Hf), получаемых золь-гель методом путем контролируемого гидролизаметаллсодержащих прекурсоров (алкоксида тантала и алкоксоацетилацетонатов титана, циркония и гафния) в присутствии полимерного источника углерода с последующим гелеобразованием, сушкой и карбонизацией в условиях динамического вакуума. Установ-

308

лено, что образование фаз кубических карбидов без примеси исходных оксидов металлов происходит уже при температурах карботермического синтеза 950 (для TiC), 1050 (для TaC) и 1200°C (для ZrC и HfC). При этом средний размер кристаллитов не превышает 20 нм, а размер частиц (по данным ПЭМ) – не превышает 60±20 нм (для TaC).



Рисунок 190 – Размер кристаллитов (a) и размер частиц по данным ПЭМ (б) синтезированных при температуре 1200 и 1400°С сверхтуг оплавких карбидов металлов

Особенности разработанной методики позволяют без значительных изменений синтезировать сложные карбиды в рекордными температурами плавления (~4000°С), несмотря на значительную разницу в реакционной способности оксидов тантала ициркония и гафния в процессе их карботермического восстановления. Показано, что уже при температурах синтеза 1200 (для Ta₄HfC₅) и 1300°С (Ta₄ZrC₅) образуются однофазные образцы. Средний размер кристаллитов продуктов, полученных при 1200-1400°С, составлял 9-18 нм, а для продуктов, синтезированных при 1500°С, -36÷40 нм (рис. 190). Размер частиц, определенный по данным ПЭМ, в пределах погрешности совпадает с рассчитанными средними размерами кристаллитов.

Экспериментально показана возможность адаптации разработанных методик синтеза нанокристаллических карбидов для получения тонких пленок и тугоплавких матриц композиционных материалов.

Необходимо отметить, что описанные подходы могут быть применены для химического модифицирования поверхности исходных порошков HfB₂ или SiC для опимизации условий спекания или введения небольших добавок сверхтугоплавких карбидов в объем изготавливаемого UHTC.

6. Разработка методов синтеза тугоплавких нанокристаллических оксидов элементов III и IV групп как компонентов высокотемпературных композиционных материалов

6.1. Введение

Высокодисперсные тугоплавкие оксиды металлов, в первую очередь, элеменюв III и IV групп периодической системы Д.И. Менделеева, могут играть важную роль в составе ультравысокотемпературных материалов. Так, известны работы, показывающие положительное влияние добавки, например, оксидов редкоземельных элементов для стабилизации в кубической или тетрагональной модификации моноклинных диоксидов циркония или гафния, образующихся при окислении исходных материалов HfB₂/SiC и ZrB₂/SiC [19, 195, 241, 242, 522], которые при большом перегаде температур подвергаются фазовым превращениям с большим изменением объема кристаллической решетки, что приводит к отслоению окисленной части материалов и, соответственно, может привести к изменению геометрии детали [16, 18]. В случае введения Ln_2O_3 или LnB_6 в состав шихты при изготовлении UHTC при окислении активным кислородом может помимо моноклинного Zr(Hf)O₂ образовываться или их тетрагональная или кубическая) модификация, или формироваться стабильная в широком интервале температур фаза $Ln_2Zr(Hf)_2O_7$ со структурой пирохлора.

Введение уже нанокристаллических стабилизированных тугоплавких сложных оксидов на основе ZrO_2 и HfO₂ с низким давлением пара при температурах выше 2000°C, например, YSZ, системы ZrO_2 -HfO₂-Y₂O₃, соединений со структурой пирохлора $Ln_2Zr(Hf)_2O_7$ (где Ln - La, Nd, Gd), позволит направлено модифицировать состав получаемого материала (например, вводить *in situ* ZrC или HfC), варьировать структуру и общую пористость образующегося при окислении каркаса на основе ZrO₂ или HfO₂, модифицировать состав антиокислительного слоя стекла (в том числе повысить температуру плавления, вязкость и, соответственно, уменьшить диффузиюкислорода через него).

Кроме того, мы предлагаем использовать в составе шихты достаточно тугоплав-

кие стеклообразующие оксиды, например, иттрий-алюминиевый гранат, которыйспособен улучшить процессы спекания (как это показано в [244, 245]), повысив температуру плавления и, таким образом, улучшить барьерные свойства боросиликатного стекла, образующегося при окислении UHTC, уменьшить интенсивность его испарения с поверхности материала.

Именно поэтому разработка методов получения тугоплавких нанокристаллических оксидов металлов (прежде всего, III и IV групп) сложного состава является важной и актуальной задачей.

Одним из наиболее простых и эффективных методов получения сложных оксидных систем является модифицированный метод Печини или так называемый гликольцитратный метод, относящийся к методам синтеза сжиганием. В данном случае в раствор нитратов металлов вводят комплексообразователь, препятствующий раздельной кристаллизации компонентов (чаще всего многоосновная органическая кислота – например, лимонная), и многоатомный спирт (этиленгликоль, глицерин, поливиниловый спирт), который вступает в реакции поликонденсации, образует полимернуюматрицу, в которой распределены катионы металлов. Далее система упаривается иприотносительно низких температурах (обычно <400°C) происходит инициация окислительно-восстановительного процесса горения, в котором окислителем являются нитрат-ионы, а восстановителем – органические компоненты. В случае необходимости продукты очищают от остаточного углерода путем прокаливания на воздухе. Данный метод дает возможность относительно быстро получать оксидные порошки заданюго состава с низкой насыпной плотностью и повышенной дисперсностью.

Более сложной и требующей дорогостоящих прекурсоров является золь-гель технология получения оксидов. Однако она позволяет варьируя параметры синтеза, в том числе на стадии гидролиза и гелеобразования, направленно изменять характеристики получаемых образцов – их пористость, микроструктуру и дисперсность. Помимо этого золь-гель метод является и более универсальным, т.к. позволяет при незначительном изменении алгоритма действий получать как нанокристаллические порошки, так и тонкие пленки и тугоплавкие матрицы заданного состава. Поэтому целью настоящего раздела является разработка методов получения нанокристаллических оксидов металлов сложного состава (гликоль-циралного изольгель технологии), исследование изменения размера и морфологии частиц притермической обработке в различных условиях, а также изучение особенностей парообразования некоторых наиболее перспективных составов при температурах >2000°С.

6.2. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных порошков Y₃Al₅O₁₂, Ln₂Hf₂O₇ (Ln – Nd, Gd) и 15 мол. % Y₂O₃-60 мол. % ZrO₂-25 мол. % HfO₂, исследование изменения микроструктуры и размера частиц при термической обработке

6.2.1. Синтез иттрий-алюминиевого граната и исследование его поведения при термической обработке

Для получения иттрий-алюминиевого граната в водный раствор, содержащий нитраты алюминия и иттрия (n(Al):n(Y)=5:3), вводилась концентрированная азотная кислота для создания избыточного содержания NO₃-ионов, которая нейтрализовалась 5%-ным раствором гидрата аммиака до pH=5. Полученный раствор упаривался до получения вязкой жидкости, затем в него при перемешивании добавляласьлимонная кислота в эквимолярном количестве по отношению к суммарному содержанию катионов металлов и этиленгликоль (n(C₂H₆O₂):n(M)=1,5), который одновременно препятствует кристаллизации неорганических соединений, участвует в процессах поликонденсации и выполняет функцию восстановителя при дальнейшем синтезе тугоплавких фаз. Упаривание реакционной смеси проводилось при температуре не выше 70°С до образования маловязкой субстанции, при нагревании до 140-200°С образец осмолялся и плавился, а затем при температуре ~250-300°С активировался процесс синтеза горением.

Очистка продуктов от остаточного углерода осуществлялась при температуре 850°С на воздухе в течение 3 часов. Полученный порошок имеет микроструктуру пены с тонкими стенками; отсутствуют области локальной агломерации. Лазерный массспектральный элементный анализ показал, что содержание основного вещества составляет 98,3-99,1 ат. %, а отдельных «красящих» примесей – не превышает 1.10⁻² ат. % за исключением железа (0,02-0,25 ат. % для разных партий). Основными примесямиявляются натрий (0,6÷0,8 ат. %) и кремний (0,14÷0,18 ат. %), а также углерод (~ 0,1-0,5 ат. %), оставшийся после прокаливания порошков на воздухе при температуре 850° C.

РФА показал, что, несмотря на большую аморфизированнос ть продукта, наблюдаются уширенные рефлексы, соответствующие фазе иттрий-алюминиевого граната (рис. 191), а=12.043(17) Å, V=1746.4(43) Å³ (для карточки № 33-0040 а=12.0089 Å, V=1731,85 Å³). При этом наблюдается явное текстурирование порошка. Значение среднего размера ОКР, рассчитанное по формуле Шерера по одному рефлексу 420, составило 21 нм. ИК-спектр для полученного порошка иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂ в области 400-1200 см⁻¹ плохо разрешен (рис. 191б), отсутствуют четкие полосы поглощения, которые должны проявляться для сформированной структуры.

Термическое поведение полученного порошка состава Y₃Al₅O₁₂ исследовалосьс применением совмещенного ДСК/ДТА/ТГА в токе воздуха. На ТГА-кривой потеря массы ~4,5 % наблюдается в три ступени: до 400°С происходит потеря массы на 2-2,5 %, вероятно, связанная с десорбцией воды, а после 700-800°С и 1000-1100°С уменьшение массы образца, видимо, связано с удалением структурной воды и гидроксогрупп, а также остаточного углерода.



Рисунок 191 – Рентгенограммы (a) Y₃Al₅O₁₂, полученного после синтеза и удаления углерода при 850 °C, и после спекания притемпературах 1000 °C (1, 2 и 4 ч) и 1200, 1300 и 1400 °C (2 ч), а также ИК-спектры (б) порошков после синтеза и очистки от углерода при 850 °C и после спекания при 1000 °C в течение 2 и 4 ч

Удельная площадь поверхности S, определенная по методу БЭТ (низкотемпературная сорбция азота, адсорбционная весовая установка, разработка ИФХЭ РАН), составляет 26±3 м²/г.



Рисунок 192 – Микроструктура порошка состава Y₃Al₅O₁₂ после удаления остаточного углерода при 850 °C (СЭМ, FEI Quanta 600) Сканирующая электронная микроскопия (прибор FEI Quanta 600) выявила особенности микроструктуры полученного порошка состава Y₃Al₅O₁₂ после удаления остаточного углерода при 850°С – рис. 192. Основной особенностью микроструктуры является то, что порошки имеют внешний вид пены с тонкими стенками, которые в свою очередьсостоят из сросшихся практически сферических частиц с диаметром, близким к толщине стенки, 20-100 нм.

при 850 °С (СЭМ, FEI Quanta 600) Термическая обработка высокодисперсного порошка состава $Y_3Al_5O_{12}$ для изучения влияния времени воздействия проводиласьна воздухе при температуре 1000°С в течение 1, 2 и 4 часов. Для изучения влияния температуры обработки исходный состав $Y_3Al_5O_{12}$ прокаливался в течение 2 ч и при более высоких температурах (1200, 1300 и 1400°С).

Из данных РФА видно, что при термообработке на воздухе при повышенных температурах уже при наиболее мягких условиях (1000°С, 1 ч) происходитобразование кристаллической фазы иттрий-алюминиевого граната, что подтверждают также данные ИК-спектроскопии (рис. 191) – в спектре появляются характеристическая для данной фазы комбинация интенсивных полос поглощения в области 400-800 см⁻¹ с максимумами при 794, 730, 695, 568, 519, 459, 434 (1000°С, 1 ч). По мере увеличения температуры и времени воздействия наблюдается систематическое уменьшение параметров решетки, что приближает их к справочным значениям, и незначительный росткристаллитов (21 \rightarrow 52 нм) – табл. 34.

Отмечено, что после прокаливания порошка при температурах 1000 и 1200°С в течение 2 ч и более удельная площадь поверхности снижается до значений 10-13 м²/г. При прокаливании порошка при температурах 1300 и 1400°С S стабилизируется на

уровне 6-7 м²/г.

Таблица 34 – Параметры решетки и размер кристаллитов L, оцененный по методу Шерера, для образцов Y₃Al₅O₁₂, подвергнутых термической обработке при температуре 1000°C (1,2 и 4 ч), и в течение 2 ч при температуре 1200, 1300 и 1400°C

Температура, °С	Время, час	a, Å	V, Å ³	L, нм
После синтеза и прокаливания при 850°C, 3 ч		12.043(17)	1746.4(43)	21
1000	1	12.0133(6)	1733.77(15)	44±5
1000	2	12.0173(8)	1735.47(20)	48±5
1000	4	12.0143(9)	1734.20(24)	52±5
1200	2	12.0135(6)	1733.85(16)	54±5
1300	2	12.0132(5)	1733.72(13)	54±5
1400	2	12.0132(5)	1733.71(12)	52±5
Справочные данные, карточка 33-0400		12.0089	1731.85	-

Таким образом, с применением гликоль-цитратного метода получен высокодисперсный порошок состава $Y_3Al_5O_{12}$, в котором отклонение мольного соотношения n(Al):n(Y) от заданного не превышает 1 %. Показано, что полученный порошок является значительно аморфизированным, тем не менее, на рентгенограммах присутствуют уширенные рефлексы $Y_3Al_5O_{12}$ (*L*~21 нм). Значение удельной площади поверхности составляет 26±3 м²/г.

Исследование процесса кристаллизации и укрупнения частиц при прокаливании в различных условиях – 1000 (1, 2 и 3 ч), 1200 (2 ч), 1300 (2 ч) и 1400°С (4ч) показало, что образование кристаллической фазы иттрий-алюминиевого граната происходитуже при наиболее мягких условиях воздействия - 1000°С, 1 ч. При термической обработке с большей длительностью и при более высокой температуре происходит закономерное снижение удельной площади поверхности до 6-7 м²/г, в то время как ростразмеракристаллитов несущественный – с 44 до 54 нм.

6.2.2. Синтез высокодисперсных оксидов Nd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇ и исследование их поведения при термической обработке

Известно, что цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов с общей форму-

лой $A^{III}_2 B^{IV}_2 O_7$, имеющие структуру пирохлора, являются перспективными компонентами высокотемпературной теплозащитной керамики, композитов и термобарьерных покрытий благодаря сочетанию таких свойств, как пониженная по сравнению с YSZ теплопроводность, высокая температура плавления (по разным источникам от 2600 до 2970 K [523-525] (для Nd₂Hf₂O₇) и от 2620 до 2710 K [526-528] (для Gd₂Hf₂O₇), фазовая стабильность в широком интервале температур и удовлетворительные термомеханические свойства.

Практическое применение этих соединений несколько сдерживает тот факт, что при повышенных температурах в условиях вакуума происходит диссоциация веществ с отгонкой оксидов редкоземельных элементов, как это показано для некоторых цирконатов в [529]. Процессы парообразования и термодинамические свойства цирконатов неодима $Nd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_2O_7$ изучены в [530-531]. Установлено, что при нагревании в вакууме происходит полная отгонка оксида редкоземельного элемента (для NdO более быстрая, чем для GdO), а в конденсированной фазе накапливается диоксид циркония, который переходит в пар при гораздо более высоких температурах. Ввиду того, чюдиоксид гафния является менее летучим оксидом по сравнению с ZrO₂, то в [531] высказано предположение, что для $Nd_2Hf_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$ может быть характерно такое же высокотемпературное поведение. В то же время, так как оксид гадолиния имеет минимальное давление пара в высокотемпературной области (более 2200 K) в ряду Ln₂O₃ [532-533], образующих с ZrO₂ и HfO₂ соединения со структурой пирохлора, важно исследовать особенности его парообразования в указанных соединениях. Таким образом, проведение экспериментальных исследований по определению качественного и количественного состава пара над $Nd_2Hf_2O_7$, а также термодинамических свойств эюго соединения является актуальным и обусловлено практическими задачами современного материаловедения.

Не менее важной задачей является разработка методов получения этих чрезвычайно перспективных соединений в высокодисперсном состоянии. Для их получения гликоль-цитратным методом октагидрат оксида-дихлорида гафния подвергался термической обработке в избытке концентрированной азотной кислоты, в полученном растворе растворялись оксид неодима или октагидрат нитрата гадолиния в соотношении, задаваемом составом целевых фаз (Nd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇), далее в систему добавлялись лимонная кислота в мольном количестве, соответствующем суммарному количеству катионов металлов, и этиленгликоль с последующей нейтрализацией раствором гидрата аммиака таким образом, чтобы в результате образовывался нитрат аммония, улучшающий протекание последующей окислительно-восстановительной реакции. Далее выполнялось упаривание до образования вязкого раствора, в результате дальнейшего нагрева которого при температуре 250-350°С инициировался экзотермический синез. Продукт представлял собой дендритоподобный сероватый порошок; для удаления остаточного углерода он прокаливался при температуре 750 \pm 50°С в течение2ч. Лазерный масс-спектральный анализ подтвердил заданное соотношение металлов в синезированном образце, отклонение составило менее 2 ат. %. Основными примесями являются углерод, натрий и хлор (0,53 \pm 0,75 % мол.). Концентрация примесей переходных металлов составила 1 \cdot 10⁻³ \pm 1 \cdot 10⁻⁴ ат. %, за исключением железа (его содержание 8.5 \cdot 10⁻³ \pm 4.0 \cdot 10⁻² ат. %).



Рисунок 193 – Рентг енограммы полученных порошков: Nd₂Hf₂O₇(a) – после синтеза; (b) – после очистки от углерода на воздухе при температуре 750 °C; (d) – после ДТА-эксперимента на воздухе до температуры 1200 °C; Gd₂Hf₂O₇(c) – после синтеза и очистки от углерода на воздухе при температуре 750 °C; (e) – после ДТА-эксперимента на воздухе до температуры 1200 °C РФА показал, чю полученный образец состава Nd2Hf2O7 до выжигания избыточного углерода являлся рентгеноаморфным (рис. 193, рентгенограмма а), на рентгенограмме отсутствуют также рефлексы оксидов гафния и неодима.

После очистки от углерода при температуре 750±50°С на рентгенограмме наблюда-

ются уширенные рефлексы кубической фазы флюоритооподобного гафната неодима

Nd₂Hf₂O₇ (рис. 193, рентгенограмма b); оценочный средний размер кристаллиюв, определенный по методу Шерера, составил ~4 нм. Для гафната гадолиния Gd₂Hf₂O₇ после очистки продукта от избыточного углерода также наблюдается образование кубической фазы флюорита, однако размер кристаллитов несколько меньше (~3±1 нм), чем для Nd₂Hf₂O₇– рис. 193, рентгенограмма d.

Удельная площадь поверхности порошков после очистки от углерода притемпературе 750 \pm 50°C, определенная по методу БЭТ (низкотемпературная сорбция азота), составила 11 \pm 2 м²/г для Nd₂Hf₂O₇ и 37 \pm 1 м²/г для Gd₂Hf₂O₇.

Исследование микроструктуры порошков методами оптической (микроскопвысокого разрешения Carl Zeiss Axio Imager A1) и сканирующей электронной микроскопии позволил утверждать, что образцы представляют собой пористые каркасы со структурой пены с тонкими стенками, этим объясняется его низкая насыпная плотность. Элементный EDX анализ по трем точкам подтвердил, что отклонение от единицы соотношения редкоземельного элемента к гафнию <2%.

Методом ДСК/ТГА изучено термическое поведение синтезированных порошков в интервале температур от 20 до 1200°С в инертной атмосфере (аргон) и в потоке воздуха. Показано, что для образцов непосредственно после синтеза потеря массыпроисходит преимущественно в интервале температур 350-550°С; незначительная потеря массы, сопровождающаяся небольшим экзотермическим эффектом при ~800°С, относится к выжиганию углерода из закрытых ранее пор, которые раскрываются в результате кристаллизации и усадки вещества при структурировании. Для очищенных при 750°С (2 ч) от остаточного углерода порошков при указанных условиях не наблюдается заметных тепловых эффектов, относящихся к фазовым переходам, наблюдается.

Рентгенограммы полученных в результате ДТА-эксперимента продуктов приведены на рисунке 193, рентгенограммы с и е; обнаружены хорошо кристаллизованные кубические фазы $Nd_2Hf_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$ со структурой флюорита, средний размеркристаллитов составил 25,2±2,5 и 27,7±2,5 нм, соответственно. Эксперименты по исследованию процесса укрупнения частиц синтезированных оксидов проводились при температурах 1000, 1200 и 1400°С в течение 2 и4 часов. Элементный анализ показал десятикратное уменьшение содержания натрия и хлора, соотношение содержания редкоземельного элемента и гафния составляло единицу с погрешностью 1÷2 %.

ИК-спектроскопия образцов после термической обработки (рис. 194) показала, что непосредственно после синтеза и выжигания углерода формируется несколько разупорядоченная структура, очевидно, флюоритоподобная, которая окончательно упорядочивается в результате термической обработки при температуре 1200°С ивыше – появляются характерные полосы поглощения, свойственные гафнатам A₂B₂O₇ со структурой пирохлора [534]: при 530-540 см⁻¹ (для Nd₂Hf₂O₇) и перекрывающиеся по-лосы поглощения с максимумами при 530-540 и 650 см⁻¹ (для Gd₂Hf₂O₇).



Рисунок 194 – ИК-спектры образцов Nd₂Hf₂O₇ (a) и Gd₂Hf₂O₇ (b) после синтеза и очистки от избыточного углерода (1) и после спекания: при температуре 1000 °C, 2 ч (2) и 4 ч (3); 1200 °C, 2 ч (4), 4 ч (5); 1400 °C, 2 ч (6), 4 ч (7)

Ренптенофазовый анализ (рис. 195) показал, чю при прокаливании образцов при температуре до 1000°С включительно формируется кубическая фаза заданных составов, предположительно со структурой флюорита. После же термической обработки при 1200°С в течение 2 ч наблюдается образование фазы со структурой пирохлора, что подтверждает вывод на основе данных ИК-спектроскопии. Кроме того, следуетотметить присутствие в образце Gd₂Hf₂O₇ аморфизированной фазы даже после прокаливания при 1000°С. Расчет размеров кристаллитов по методу Шерера позволил говорить о практически линейном их росте с увеличением темпера-

туры (таблица 35) для гафната неодима, чего не наблюдается для гафната гадолиния.

Как видно из данных таблицы 35, увеличение температуры процесса оказывает большее влияние на увеличение размеров кристаллитов (*L*) кубической фазы Nd₂Hf₂O₇;



Рисунок 195 – Рентг енограммы образцов Nd₂Hf₂O₇ (a) и Gd₂Hf₂O₇(б) после спекания таблеток при различных температурах и времени выдержки

с увеличением продолжительности термической обработки также наблюдается укрупнение кристаллитов, но менее значимое. Те же выводы, в целом, можно сделать и об укрупнении кристаллитов Gd₂Hf₂O₇, однако следует отметить, что при переходе температуры термической обработки от 1200 к 1400°С происходит существенно меньший рост L, чем для $Nd_2Hf_2O_7$. Изучение микроструктуры при спекании в различных условиях выполнялось методом сканирующей электронной микроскопии – рис. 196. Средние размеры частиц, определенные в результате обработки данных СЭМ, приведены в таблице 35.

Таблица 35 – Размер кристаллитов (L), определенный по методу Шерера, и средний размер частиц (D, ПЭМ) для порошков $Nd_2Hf_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$, прокаленных притемпературах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч

	P						
	Время спекания, час						
Температура	2 часа		4 y	aca			
спекания, °С	L, нм	D, нм	L, нм	D, нм			
Nd ₂ Hf ₂ O ₇							
1000	13.0±1.0	—	15.0±1.5	_			
1200	35.1±0.5	65±20	43.0±0.5	80±30			
1400	60.0±1.9	230±100	61.6±2.0	470±175			
$Gd_2Hf_2O_7$							
1000	10.7±1.0	22±4	10.8±1.0	29±6			
1200	36.7±4.5	100±50	33.1±4.5	190±90			
1400	39.7±5.5	240±150	41.3±5.5	290±150			



На рисунках можно видеть, что при температуре спекания 1000°С наблюдается увеличение размера агрегатов частиц до ~ 20-30 нм и формирование дополнительных пор за счет усадки материала (особенно это проявляется при времени выдержки 4 ч).

При переходе к температуре спекания 1200°С происходит формирование ограненных частиц со сред-

Рисунок 196 – Микроструктура образцов Nd₂Hf₂O₇ (a,c,e) и Gd₂Hf₂O₇ (b,d,f) после спекания в течение 4 ч при температурах: 1000 °C (a,b); 1200 °C (c,d); 1400 °C (e,f)

ним размером 60-80 нм (для Nd₂Hf₂O₇) и 100-190 нм (для Gd₂Hf₂O₇); при использовании температуры 1400°С образуются еще более крупные частицы с диаметром вплоть до 1 μ м (Nd₂Hf₂O₇) и 500 нм (Gd₂Hf₂O₇). В целом, можно видеть, что при спекании порошков укрупнение частиц гафната неодима происходит более значительно, чем гафната гадолиния.

Порошки, подвергнутые термической обработке при температуре 1200°С в течение 2 ч, использованы для исследования парообразования при повышенных температурах.

Таким образом, с применением гликоль-цитратного метода синтезированы химически чистые высокодисперсные порошки гафнатов неодима Nd₂Hf₂O₇ и гадолиния Gd₂Hf₂O₇ со структурой пирохлора. Химический и фазовый состав полученных соединений подтвержден данными совокупности современных методов. Лазерный массспектральный элементный анализ подтвердил, что соотношение металлов в веществе соответствует заданным составам. В результате очистки соединений от остаючного углерода при прокаливании при температуре 750° C в течение 2 ч для Nd₂Hf₂O₇ образуется кубическая кристаллическая фаза со структурой флюорита (средний размер кристаллитов составил ~4 нм), для порошка Gd₂Hf₂O₇ также наблюдается начало формирования кубической фазы флюорита (L~3 нм). По данным СЭМ и оптической микроскопии образцы представляют собой пористые каркасы со структурой пены с тонкимистенками, EDX анализ по трем точкам подтвердил, что отклонение от единицы соотношения Ln:Hf не превышает 2 %.

Выполнены эксперименты по спеканию на воздухе образцовNd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇ при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч. ИК-спектроскопияв области 400-600 см⁻¹ позволила сделать вывод о том, что окончательное упорядочение фазы, образование структуры пирохлора, происходит в результате спекания при 1200°C и выше, что подтверждают данные РФА. По нашему мнению, метод ИК-спектроскопии является более структурно чувствительным по отношению к исследованию перехода «флюорит-пирохлор», чем РФА. Показано, что укрупнение частицбольшезависит от температуры спекания, чем от времени процесса. Установлено, что средний размер кристаллитов при наиболее жестких условиях спекания составил 61.6±2.0 (для Nd₂Hf₂O₇) и 41.3±5.5 нм (для Gd₂Hf₂O₇); размер частиц, определенный по данным СЭМ, в этом случае составил 470±175 (для Nd₂Hf₂O₇) и 290±150 нм (для Gd₂Hf₂O₇). Вцелом, при термической обработке порошков укрупнение частиц гафната неодимапроисходит более активно, чем гафната гадолиния.

6.2.3. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида состава 15 мол. % Y₂O₃-60 мол. % ZrO₂-25 мол. % HfO₂, исследование процесса его спекания

Как известно, стабилизированный иттрием диоксид циркония находит широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе как компонент термобарьерных покрытий и высокотемпературных керамических и композиционных материалов благодаря, в первую очередь, своей высокой температуре плавления и достаточной фазовой стабильности. Тем не менее, имеется ряд проблем в применении этого материала (аналогичных таковым для гафнатов и цирконатов редкоземельных элементов с формулой Ln₂Zr(Hf)₂O₇), связанных с тем, что из-за разности в летучестях оксидов циркония и иттрия при длительном применении YSZ (особенно, в условиях пониженного давления) просходит отгонка оксида иттрия и, таким образом, смещение состава системы. Это приводит к выделению из стабилизированной тетрагональной фазыдвух фаз - моноклинного и кубического ZrO₂, что связано с возникновением фазового перехода с большим изменением объема при температурах ~1200°C, изменением особенностей анионной проводимости и других технологических проблем для дальнейшего использования материалов и покрытий.

Применение метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы для изучения процессов парообразования и установления термодинамических свойств веществ при высоких температурах чрезвычайно важно для выявления перспективных материалов [401], позволяет спрогнозировать изменения элеменного и фазового состава при их эксплуатации в экстремальных условиях. Несмотря наразницу в летучести между индивидуальными Y_2O_3 и ZrO₂, а также Y_2O_3 и HfO₂, в работах Белова и Семенова [530, 531, 535-537] было установлено, что системы Y₂O₃-ZrO₂ и Y₂O₃-HfO₂ имеют азеотропные составы – ~0,20 мольных долей Y₂O₃ при 2770 К и ~0,04 мольных долей Y₂O₃ при 2843 К, соответственно. Для бинарных систем Y₂O₃-ZrO₂, Y₂O₃-HfO₂ и ZrO₂-HfO₂ определены парциальные давления паров компонентов, их активности икоэффициенты активности, а также энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. При этом в исследованных температурных интервалах наблюдались отрицательные отклонения от идеальности для Y_2O_3 -ZrO₂ и Y_2O_3 -HfO₂, но идеальное поведение в системе ZrO₂-HfO₂. Позже эти экспериментальные данные были подтверждены Марушкиным и Алиханяном в диапазоне температур от 2735-2845 К [538-541]. Процессы парообразования системы Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ впервые были исследованы также Беловым и Семеновым в интервале температур 2723-2823 К в работах [540-541]; показано, что в зависимости от состава конденсированной фазы более характерна селективная сублимация обоих более легколетучих компонентов – Y₂O₃ и ZrO₂, по сравнению с менее летучим диоксидом гафния. Для шести различных составов системы ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃ определены парциальные давления пара компонентов при температуре 2733 К. Как отмечалось, наличие азеотропов в системах Y_2O_3 -ZrO₂ и Y_2O_3 -HfO₂ приводит к мыслиовозможности конгруэнтного парообразования и в более сложной системе Y_2O_3 -ZrO₂-HfO₂. Это позволит осуществлять длительную эксплуатацию покрытия или керамического материала без селективной сублимации компонентов системы и поддерживать параметры наиболее важных свойств в течение всего времени воздействия высоких температур. В работе Г.Д. Нипана [542] в результате топологического анализа фазовых равновесий в указанной системе [543-544] выдвинуто предположение о том, что в интервале температур 1100-2800 К образец с мольным соотношением компонентов Y_2O_3 : ZrO₂ : HfO₂, равным 0,15: 0,60: 0,25, в вакууме не будет претерпевать низколемпературный полиморфный фазовый переход, а также будет сохранять при парообразовании свой состав и, соответственно, основные физико-химические свойства. Наосноведанных диаграммы плавкости [545] указанный состав должен обладать и достаточно высокой температурой плавления – в диапазоне 2750-2760°С – рис. 197. Именно поэтому синтез и исследование особенностей парообразования данного состава являются предметом нашей работы.



Рисунок 197 – Диаграмма плавкости системы Y2O3-ZrO2-HfO2 [545]

Несмотря на то, что разработка методов получения сложных оксидных систем ведется довольно давно, синтез соединений заданного состава в высокодисперсном состоянии, что позволяет решить многие технологические проблемы создания конструкционных и функциональных материалов, является актуальной и важной задачей. Для получения высокодисперсного порошка состава 15 мол.% Y₂O₃ – 60 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% HfO₂ в настоящей работе применялся гликоль-цитратный метод (модифицированный метод Печини) [546-551].

На первом этапе раствор оксида-дихлорида гафния в концентрированной азотной кислоте подвергался термической обработке для удаления хлора, далее вводились гидраты оксида-нитрата циркония и нитрата гадолиния в мольном соотношении, определяемом составом сложного оксида. После этого в раствор добавлялись лимонная кислота (гидрат, $n(C_6H_8O_7)=1,3 \Sigma n(M)$), которая исполняла роль комплексообразователя, связывающего ионы всех металлов в системе, и этиленгликоль ($n(C_2H_6O_2)=6\Sigma n(M)$), который благодаря протекающим процессам поликонденсации в системе прегыствует раздельной кристаллизации компонентов. Нейтрализация избыточной кислоты осуществлялась с применением разбавленного раствора гидрата аммиака, что не только смещает равновесие в сторону комплексообразования, но и приводит к образованию нитрата аммония, участвующего в последующей самораспространяющейся окислительно-восстановительной реакции. После упаривания системы образуется вязкаяполимерная субстанция, в которой при нагревании до температуры 250-350°C (523-623 K)



Рисунок 198 – Рентгенограмма(а) и микроструктура (б) полученного порошка(Y₂O₃:ZrO₂:HfO₂ = 0.15:0.60:0.25) после очистки от остаточного углерода при температуре 700 °C (973 K)

происходит инициирование реакции горения с формированием дендритоподобных пористых образований, которые подвергались прокаливанию при температуре 700°С (973±50 К) в течение 2 ч для очистки от имеющегося остаточного углерода. Насыпная плотность порошка составила 0.1 г/см³.

Рентгенофазовый анализ показал, что при описанных условиях образуется кубическая флюоритоподобная структура (рис. 198а), расчетное значение размера кристаллитов по формуле Шерера составило 6±2 нм.

Сканирующая электронная микроскопия подтвердила, что образующийся продукт имеет микроструктуру губки с пористыми стенками – рис. 1986 (поданным делектора вторичных электронов). Исследование в режиме фазового контраста показало отсутствие примесей посторонних фаз.

Термическое поведение полученного порошка исследовалось в инервалетемператур от 20-1200°С (293–1473 К) в токе воздуха; установлено, что во всем инервале не наблюдается фазовых превращений и существенных изменений массы (потеря массы 5-6 % может объясняться десорбцией с поверхности воды и выгоранием остаточного углерода из закрытых пор, которые при повышенных температурах открываются). Выполнены исследования процессов укрупнения частиц при термической обработке полученного порошка при температурах 1000, 1200 и 1400°С (1273, 1473 и 1673 К) в течение 2 и 4 ч. РФА (рис. 199) позволил утверждать, что кристаллическая решетка образцов остается кубической, параметр a = 5.148(1) Å. Средние размеры кристаллитов L, определенные по методу Шерера, приведены в таблице 36.





Как видно из данных табл. 36, при термической обработке при 1000°С (1273 К) наблюдается значительный рост размера кристаллитов (с 33 до 46 нм) с увеличением времени выдержки с 2 до 4 ч. Следует отметить, что при повышении температуры термообработки с 700°С (процесс очистки от избыточного уг-

лерода) до 1000°С (973→1273 К) рост размера кристаллитов происходит более, чем в пять раз (с 6 до 33 нм). В результате термообработки при температуре 1200°С (1473 К) в течение 2 ч наблюдается почти двукратное увеличение *L* (54 нм), а при увеличении

времени выдержки при данной температуре до 4 ч размер кристаллитов растетнесущественно (57 нм). При максимальной температуре прокаливания 1400°С (1673 К) в течение 2 ч прирост размера кристаллитов по сравнению с таковым для 1200°С (1473 К)– незначительный, *L* составляет 60 нм, увеличение времени выдержки до 4 ч приводитк получению материала со средним размером кристаллитов 63 нм.

Таким образом, можно сделать вывод, что уже при 1000°С (1273 К) активно протекают процессы укрупнения кристаллитов, на которые значительное влияние оказывает время выдержки. При более высоких температурах – 1200 и 1400°С (1473 и 1673 К) – можно говорить, что влияние температуры более существенно, чем двукратное увеличение времени термической обработки.

Влияние условий термической обработки на микроструктуру порошков исследовалось с применением сканирующей электронной микроскопии – рис. 200. Сводные данные о средних размерах частиц приведены в таблице 36.

Таблица 36 – Размер кристаллитов (*L*), определенный по методу Шерера, и средний размер частиц (D, CЭМ) для синтезированного порошка состава Y_2O_3 :ZrO₂:HfO₂ = 0.15:0.60:0.25 после термической обработке при 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч

Температура термообработки,°С/К	Длительность термообработки			
	2ч		4ч	
	<i>L</i> , ни	D, ни	<i>L</i> , ни	D, ни
1000/1273	33±5	40±10	46±7	107±34
1200/1473	54±9	148±47	57±9	191±55
1400/1673	60±12	405±162	63±11	691±326

Из приведенных данных видно, что уже в результате термической обработкиобразцов при температуре 1000°С (1273 К) в течение 2 ч происходит образование частиц размером около 40 нм и пор. Причем при увеличении времени выдержки до4 ч наблюдается резкий рост размера пор и частиц, образующих пленки. При термической обработке при температуре 1200°С (1473 К) также происходит увеличение размера частиц, однако увеличение времени выдержки в данном случае оказывает не столь существенное влияние. Кроме того, следует отметить, что при выдержке при этой температуре в
течение 4 ч происходит некоторое снижение пористости.



Рисунок 200 – Микроструктура образцов 15 мол.% Y₂O₃ – 60 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% HfO₂ после спекания при 1000 °C: в течение 2 (a), 4 ч (b); 1200 °C: в течение 2 (c), 4 ч (d); 1400 °C: в течение 2 (e), 4 ч (f)

При температуре 1400°С (1673 К) наблюдается резкое увеличение размера зерен за счет сращивания частиц, образуются малопористые образцы.

На процесс укрупнения частиц, сопровождающийся изменением микроструктуры, по данным СЭМ, наибольшее влияние оказывает повышение температуры. Причем первоначально наблюдается образование пористых пленок, для которых при более высоких температурах спекания

(1400°С/1673 К) характерно слияние отдельных частиц и зарастание пор, а, следовательно, и формирование малопористых пленочных образований, по морфологии повторяющих исходные дендритоподобные образования.

Таким образом, с использованием гликоль-цитратного метода получен высокодисперсный порошок состава 15 мол.% $Y_2O_3 - 60$ мол.% $ZrO_2 - 25$ мол.% HfO_2 , перспективный как компонент высокотемпературных керамических и керамоматричных материалов и термобарьерных покрытий. Определен фазовый состав продукта после удаления избыточного углерода при 700°С (973 K), средний размер кристаллитов составил 6±2 нм, исследована микроструктура с применением СЭМ. ДТА в токе воздуха и в токе аргона подтвердил, что в интервале 20-1200°С (293-1473 K) тепловых эффектов, соответствующих фазовым переходам, не наблюдается.

Изучен процесс укрупнения частиц при термической обработке порошка при

температурах 1000, 1200 и 1400°С (1273, 1473 и 1673 К). Показано, что активно спекание происходит уже при минимальной температуре – 1000°С (1273 К), причем двукратное увеличение времени выдержки приводит к росту размера кристаллитов L на40%, а размера частиц, определенных по данным СЭМ, - в 1,7 раза. При температурах 1200 и 1400°С (1473 и 1673 К) увеличение времени выдержки в два раза приводит к ростуLлишь на 5-6 %. Следует отметить, что микроструктура получаемых порошков существенно зависит от температуры термической обработки: при 1000 и 1200°С (1273 и 1473 К) образуются пористые пленки, в которых при повышении температуры до 1400°С (1673 К) наблюдается слияние зерен и зарастание пор, в результате чего образуются плотные керамические пленки при сохранении общей морфологии в видеслоистых дендритоподобных образований с толщиной стенок 100-300 нм.

6.3. Исследование особенностей парообразования тугоплавких соединений Y₃Al₅O₁₂, Ln₂Hf₂O₇ (Ln – Nd, Gd) и Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ (15:60:25 мол. %)

Изучение процесса парообразования в указанных выше системах выполнено методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии [401] на массспектрометре MC-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и 25 эВ (для составов Nd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇) (Санкт-Петербургский государственный университет, группа чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой). Подробности экспериментов приведены в главе 2 «Использованные реактивы и оборудование».

6.3.1. Исследование процесса парообразования системы Al₂O₃-Y₂O₃ состава Y₃Al₅O₁₂ при температуре 2200-2800 К

Установлено, что в масс-спектре пара над $Y_3Al_5O_{12}$ начиная с температуры порядка 2500 К идентифицированы ионы Al⁺, Al₂O⁺ и AlO⁺ в соотношении 100:20:7; помимо этого, наблюдались также пики ионов WO⁺ и WO₂⁺, незначительные по интенсивности. При подъеме температуры до 2630 К в масс-спектре появлялся ион YO⁺. При изотермической выдержке при температуре порядка 2675 К интенсивности ионных токов Al⁺, Al₂O⁺ и AlO⁺ постепенно снижались вплоть до полного исчезновения, а интенсивность YO⁺ увеличивалась. Для определения молекулярных предшественников зафиксированных в массспектре пара ионов измерены их энергии появления методом исчезающего ионного тока. В качестве стандарта использовали золото с энергией ионизации 9.22 эВ [402]. Энергии появления (±0.2 эВ) составили 6,1 (Al⁺), 9,6 (Al₂O⁺) и 7,9 эВ (AlO⁺). Все зарегистрированные в масс-спектре пара ионы являются молекулярными, поскольку на кривых эффективности ионизации нет перегибов, а их энергии появления в пределах погрешности измерений совпадают с энергиями ионизации соответствующих молекул [552].

Анализ зависимости масс-спектров пара от температуры, состава конденсированной фазы и времени испарения, а также величины энергий появления ионов свидетельствует о том, что в паре над Y₃Al₅O₁₂ присутствуют атомарный алюминий, оксиды алюминия Al₂O и AlO, а также оксид иттрия YO и кислород. При изотермическом испарении при температуре 2675 К вследствие различий в летучести оксидов алюминия и иттрия система обедняется оксидом алюминия и обогащается оксидом иттрия. В дальнейшем, после полного удаления оксида алюминия в конденсированюй фазе остается только Y₂O₃.

Парциальные давления молекулярных форм пара определялись методом сравнения ионных токов, в качестве стандарта давления использовалось золото. Давление пара атомарного кислорода вследствие того, что интенсивность ионного тока атомарного кислорода не измерялась, рассчитывалось по уравнению (57), где М – молярная масса.

$$p(O) = 1.5p(Al)\sqrt{M(O)/M(Al)} + 2p(Al_2O)\sqrt{M(O)/M(Al_2O)} + 0.5pAlO\sqrt{M(O)/M(AlO)} + 0.5p(YO)\sqrt{M(O)/M(YO)}$$
(57)

Измерения интенсивностей ионных токов Al⁺, Al₂O⁺, AlO⁺ и YO⁺ и температуры в течение опыта позволило получить зависимости потерь массы от времени испарения (масса испаряемой навески – 1.2 мг) – рис. 201.

Таким образом, при изотермической выдержке образца системы $Al_2O_3 - Y_2O_3c$ начальной концентрацией Al_2O_3 , соответствующей соединению $Y_3Al_5O_{12}$ (мольная доля 0,60), при температуре 2675 К наблюдался одновременный переход в пар Al_2O_3 в виде атомарного алюминия, Al_2O , AlO и O, и Y_2O_3 в виде YO и O, с преимущественным



удалением оксида алюминия из расплава, что соответствует соотношению летучестей индивидуальных оксидов Al₂O₃ и Y₂O₃ [553].

Рисунок 201 — Зависимость потерь массы расплава в виде Al₂O₃ (1), Y₂O₃ (2) и системыAl₂O₃ - Y₂O₃ (3) в вакууме от времени испарения и температуры

6.3.2. Исследование процесса парообразования Ln₂Hf₂O₇ (Ln – Nd, Gd)

6.3.2.1. Парообразование Nd₂Hf₂O₇

В масс-спектре пара над Nd₂Hf₂O₇, начиная с температуры порядка 2080 Кбыли идентифицированы только ионы NdO⁺. При повышении температуры до 2300 К и дальнейшей изотермической выдержке интенсивность ионного тока NdO⁺ постепенню уменьшалась. После уменьшения величины ионного тока NdO⁺ до уровня фона (полного удаления оксида неодима из образца) температуру поднимали до ~2600 К. При этом в масс-спектре пара были идентифицированы ионы Hf⁺ и HfO⁺ в соотношении 7:100. Для определения молекулярных предшественников зарегистрированных в масс-спектре пара ионов NdO⁺, Hf⁺ и HfO⁺ были измерены их энергии появления методом ис чезающего ионного тока. Полученные величины в пределах погрешностиизмерений совпали с энергиями ионизации соответствующих молекул [552], чю свидетельствовало о молекулярном происхождении указанных ионов.

Анализ масс-спектров пара и величины энергий появления ионов показали, что в температурном интервале 2150-2300 К в паре над соединением Nd₂Hf₂O₇ присутствует

монооксид неодима и атомарный кислород. После полного удаления оксида неодима диоксид гафния переходит в пар при температурах выше 2600 К в виде монооксида гафния и атомарного кислорода. Изменение массы навески образца Nd₂Hf₂O₇ (в %)в ходе эксперимента показано на рис. 202. Полученные зависимости парциальных давлений NdO (1) и HfO (2) в паре над Nd₂Hf₂O₇ и системой Nd₂O₃-HfO₂ от мольной доли HfO_2 и температуры даны на рис. 203.





Рисунок 202 – Потери массы образца Nd₂Hf₂O₇ в Рисунок 203 – Зависимость парциальных давлезависимости от времени испарения и температуры

ний NdO (синие квадраты) и HfO (красные кружки) в паре над системой Nd₂O₃-HfO₂ от мольной доли HfO_2 и температуры при парообразовании исходного состава Nd₂Hf₂O₇

Измерение парциальных давлений NdO в паре над индивидуальным Nd₂O₃в температурном интервале 1991-2178 К и над $Nd_2Hf_2O_7$ в интервале температур 2096-2331 К позволило получить уравнения зависимости парциальных давлений (Па) монооксида неодима от обратной температуры. Индивидуальный оксид неодима переходит в пар согласно уравнению (58), а давление пара монооксида неодима (Па) описывается уравнением (59):

$$M_2O_3(s) = 2 MO(g) + O(g)$$
 (58)

$$\log p(NdO) = -\frac{(41254 \pm 1298)}{T} + (19.12 \pm 0.62)$$
(59)

Как видно на рис. 203, в настоящей работе полученные значения парциальных давлений монооксида неодима над индивидуальным Nd₂O₃ в зависимости от температуры свидетельствуют о более высоких значениях, чем представленных в работе [554]. Давление пара NdO над Nd₂Hf₂O₇ описывается уравнением (60):

$$\log p(NdO) = -\frac{(36748 \pm 2203)}{T} + (16.18 \pm 1.00)$$
(60)

6.3.2.2. Парообразование Gd₂Hf₂O₇

В масс-спектре пара над образцом $Gd_2Hf_2O_7$ при температуре порядка 2400 К были идентифицированы ионы Gd^+ и GdO^+ в соотношении 15:100. Ионы Hf^+ и HfO^+ в соотношении 7:100 были найдены в масс-спектре пара при температуре также более 2600 К. В температурном интервале 2400-2500 К интенсивность ионного тока GdO^+ оставалась практически постоянной. При повышении температуры до 2610 К с течением времени значения интенсивностей ионных токов Gd^+ и GdO^+ постоянно уменьшались, а величины ионных токов Hf^+ и HfO^+ - увеличивались. После того, как в масс-спектре пара над образцом $Gd_2Hf_2O_7$ уже не наблюдался ионный ток GdO^+ температура была поднята до 2750 К, и в масс-спектре пара при этом были идентифицированы только ионные токи Hf^+ и HfO^+ .

Анализ масс-спектра пара и величины энергий появления ионов Gd⁺, GdO⁺, Hf⁺и HfO⁺ показали, что в паре над изученным образцом при температурах 2400-2500 К присутствовали монооксид гадолиния и атомарный кислород, а при температуре выше 2600 К – монооксиды гафния, гадолиния и атомарный кислород. Изменение массы навески образца Gd₂Hf₂O₇ (в %) в ходе эксперимента показано нарис. 204. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара GdO (1) и HfO (2) над системой Gd₂O₃-HfO₂ от мольной доли HfO₂ и температуры представлены на рис. 205.

Измерение парциальных давлений GdO в паре над индивидуальным Gd_2O_3 и $Gd_2Hf_2O_7$ в температурном интервале 2154-2392 К позволило получить уравнения зависимости парциальных давлений (Па) монооксида гадолиния от обратной температуры над указанными соединениями. Индивидуальный оксид гадолиния переходит в пар согласно уравнению (58), а давление пара монооксида гадолиния (Па) в зависимости от обратной температуры над Gd_2O_3 может быть представлено уравнением (61):

$$\log p(GdO) = -\frac{(31285 \pm 1556)}{T} + (12.90 \pm 0.71).$$
(61)

Установлено, что полученные значения парциального давления пара GdO над

индивидуальным оксидом гадолиния превышают таковые, полученные в [555]



Рисунок 204 – Потери массы образиа $Gd_2Hf_2O_7$ Рисунок 205 – Зависимость парииальных давлев зависимости от времени испарения и температуры



ний GdO (синие квадраты) и HfO (красные кружки) в паре над системой Gd₂O₃-HfO₂ от мольной доли HfO2 и температуры при испарении исходного состава $Gd_2Hf_2O_7$

Давление пара GdO над $Gd_2Hf_2O_7$ в зависимости от обратной температуры описывается уравнением (62):

$$\log p(GdO) = -\frac{(26397 \pm 1860)}{T} + (10.44 \pm 0.82).$$
(62)

6.3.2.3. Сравнение особенностей парообразования Nd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇ при высоких температурах

Различия в характере парообразования $Nd_2Hf_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$ связаны, в первую очередь, с различием величин летучестей индивидуальных оксидов неодима игадолиния. На основании литературных данных [556-558] оксиды редкоземельных элеменюв в работе [531] расположены в ряд убывания скорости испарения, причем за единицу скорости принята скорость испарения оксида лютеция. В этом ряду отношения скоростей перехода в газовую фазу оксидов неодима и гадолиния к скорости парообразования оксида лютеция составляют 70 и 15, соответственно. В соответствии с различием в летучестях индивидуальных оксидов неодима и гадолиния при относительно низких температурах наблюдается полная отгонка оксида неодима из системы Nd₂O₃-HfO₂, ав системе же Gd₂O₃-HfO₂ существует температурная область совместного существования



в паре монооксидов гадолиния и гафния. На рис. 206 даны зависимости логарифмов парциальных давлений NdO (1,2) и GdO (3,4) в паре над Nd₂O₃ (1), Gd₂O₃ (3), Nd₂Hf₂O₇ (2) и Gd₂Hf₂O₇ (4) соответственно, иллюстрирующие различия в летучестях Nd₂O₃ и Gd₂O₃ как при парообразовании индивидуальных оксидов, так и соответствующих гафнатов.

Рисунок 206 – Зависимости логарифмов парциальных давлений NdO над Nd₂O₃ (1) и Nd₂Hf₂O₇ (2), GdO над Gd₂O₃ (3) и Gd₂Hf₂O₇(4) от обратной температуры в температурном интервале 2000-2300 К

6.3.3. Исследование процесса парообразования состава 15 мол.% Y₂O₃ – 60 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% HfO₂

Как уже отмечено ранее, в работе [542] высказано предположение, что твердый раствор, содержащий 15 мол. % Y₂O₃, 60 мол. % ZrO₂ и 25мол. % HfO₂, можетпереходить в газовую фазу конгруэнтно при высоких температурах. Для проверки этого предположения проведено масс-спектрометрическое исследование парообразования образца вышеуказанного состава, синтезированного с применением гликоль-циралного метода и прокаленного при температуре 1200°C (1473 K) в течение 2 ч.

В масс-спектре пара над изученной системой, начиная с температуры порядка 2700 К, зафиксированы пики ионов YO⁺, ZrO⁺ и HfO⁺. Ионы WO₃⁺ и WO₂⁺в масс-спектрах при сублимации образцов обнаружены не были, так как оксиды вольфрама WO₃ и WO₂ термически нестабильны в интервале температур 2700-2900 К. Ион WO⁺ был обнаружен при температуре 2300 К, в то время как ион W⁺, связанный с парообразованием материала ячейки, был обнаружен в интервале температур 2700-2900 К. Анализ зависимости масс-спектров пара от температуры, состава конденсированной фазы и

335

времени испарения, а также величины энергий появления ионов свидетельствуетотом, что в паре над системой Y_2O_3 - ZrO_2 -HfO_2 присутствуют монооксиды иттрия, циркония, гафния, ZrO_2 и атомарный кислород. При 2780 К интенсивности ионных токов этих компонентов являлись достаточно низкими, а их отношения практически не изменялись в течение эксперимента – рис. 207. При повышении температуры до 2925 Кидальнейшем изотермическом испарении вследствие различий в летучести и концентраций оксидов система постепенно обеднялась оксидами иттрия и циркония, а обогащалась оксидом гафния. Следует подчеркнуть, что в ходе первых 75 мин сублимациипритемпературе 2790 К отношение ионных токов YO⁺: ZrO⁺: HfO⁺ в масс-спектрах над образцом в пределах экспериментальной погрешности было постоянным.



Рисунок 207 – Зависимости от времени испарения и температуры интенсивностей ионных токов YO⁺ (1, кружки), ZrO⁺ (2, треуг ольники) и HfO⁺ (3, квадраты) в масс-спектрах над исходной системой состава Y₂O₃:ZrO₂:HfO₂ = 0.15:0.60:0.25. В верхней части рисунка приведены изменения содержания в исходном образце мольных долей соответствующих оксидов (где $Y = Y_2O_3, Z = ZrO_2 u H = HfO_2$), которые рассчитаны методом полног о изотермическог о испарения [559-560]

С использованием основных принципов метода изотермического полного испарения, разработанного и предложенного Сидоровым и др. [559-560], были рассчитаны изменения содержания оксидов в конденсированной фазе образца, состав которого первоначально соответствовал Y_2O_3 :ZrO₂:HfO₂ 0.15:0.60:0.25 (мол. доли). Эти сведения также представлены на рис. 207 в верхней части как подтверждение незначительных изменений в составе конденсиро-

ванной фазе при температуре 2790 К в течение парообразования.

При увеличении температуры до 2925 К с последующей изотермической выдержкой из-за разницы в летучестях и в зависимости от концентрации оксидов в системе наблюдается постепенное уменьшение количества оксидов иттрия и циркония и соответствующее увеличение содержания оксида гафния. При этом полной избирательной сублимации какого-либо оксида из конденсированной фазы за все время эксперимента (220 мин) не наблюдалось – рис. 207.

В табл. 37 представлены значения парциального давления пара отдельных компонентов при температуре 2925 К для различных составов конденсированной фазысистемы Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂.

Таблица 37 – Величины парциального давления пара компонентов, находящихся в газовой фазе, системы Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ при температуре 2925 К*

Содержание оксидов, мол. доли			Парциальное давление $p(i)$ *, Pa (± 0.01)			
Y ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	YO	ZrO	HfO	0
0.15	0.60	0.25	0.14	0.30	0.06	0.16
0.15	0.59	0.26	0.12	0.26	0.07	0.14
0.15	0.59	0.26	0.12	0.25	0.08	0.14
0.14	0.59	0.27	0.11	0.24	0.09	0.14
0.14	0.59	0.27	0.11	0.24	0.09	0.14
0.14	0.58	0.28	0.10	0.24	0.10	0.16
0.14	0.57	0.29	0.08	0.18	0.09	0.16
0.14	0.55	0.31	0.08	0.17	0.10	0.18
0.14	0.54	0.32	0.07	0.16	0.11	0.17
0.13	0.53	0.34	0.07	0.15	0.12	0.19
0.13	0.50	0.37	0.07	0.14	0.14	0.20
0.13	0.48	0.39	0.06	0.12	0.15	0.20
0.12	0.46	0.42	0.05	0.10	0.16	0.17
0.11	0.43	0.46	0.04	0.09	0.18	0.18
0.11	0.40	0.49	0.04	0.08	0.20	0.18
0.11	0.33	0.56	0.01	0.01	0.04	0.18

*Парциальное давление пара (Па) над индивидуальными оксидами при температуре 2925 К: Y₂O₃ (2.95, YO; 0.58, O), ZrO₂ (1.35, ZrO; 0.52, O), HfO₂ (0.33, HfO; 0.09, O) Определенные в данной работе зависимости парциальных давлений монооксидов иттрия, циркония и гафния над индивидуальными $Y_2O_3(2691-2940 \text{ K})$, ZrO₂ (2522-2954 K) и HfO₂ (2718-3040 K) описываются уравнениями (63), (64) и (65) соответственно.

$$\log p(YO, Pa) = -\frac{(34676 \pm 1295)}{T} + (12.33 \pm 0.46),$$
(63)

$$\log p(ZrO, Pa) = -\frac{(20853 \pm 974)}{T} + (7.26 \pm 0.35), \tag{64}$$

$$\log p(HfO, Pa) = -\frac{(20338 \pm 920)}{T} + (6.47 \pm 0.37).$$
(65)

Следует отметить, что полученные данные, описываемые уравнениями (63-65), находятся в согласии с полученными ранее результатами [401, 529].

Давление пара атомарного кислорода над системой Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ вычислялось по уравнению (66), где М – молекулярная масса соответствующей молекулярной формы в газовой фазе:

$$p(O) = 0.5 p(YO) \sqrt{M(O) / M(YO)} + p(ZrO) \sqrt{M(O) / M(ZrO)} + p(HfO) \sqrt{M(O) / M(HfO)}$$
(66)

Измеренные величины парциальных давлений монооксидов иттрия, циркония и гафния при температуре 2925 К [2,95 Па (YO), 1,35 Па (ZrO), 0,33 Па (HfO)] позволили вычислить скорости испарения твердых растворов изученной системы и потеримассы в зависимости от состава конденсированной фазы в системе Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂. Чтобы рассчитать скорость испарения оксидов иттрия, циркония и гафния уравнение Герца-Кнудсена (67) было записано в виде (68).

$$p(i) = \frac{q(i)}{stL} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M(i)}},$$
(67)

$$\frac{\Delta q(i)}{s\Delta t} = \frac{p(i)L}{2285\sqrt{T/M(i)}},$$
(68)

где p(i) – парциальное давление i-ой молекулярной формы пара в Па; $\Delta q(i)$ масса i-ого

вещества, испарившегося через эффузионное отверстие площадью *s* (в см²) с коэффициентом Клаузинга *L* за время Δt ; *m* – масса оксида с учетом испарившегося кислорода, *R* – универсальная газовая постоянная; *T* – температура (в К); М(i) – молекулярная масса компонента *i* в паре. Величина 2285 связана с измерением парциального давления в Паскалях. В уравнении (68) левая часть представляет собой скорость испарения *i*-го компонента с площади *s*.

В данном случае при известной площади эффузионного отверстия, равной площади испарения, можно вычислить скорости испарения всех оксидов системы Y_2O_3 -ZrO₂-HfO₂, пересчитав полученную по уравнению (68) величину на площадь испарения, равную 1 см², и время испарения, равное 1 ч, и внеся поправки на массу выделившегося атомарного кислорода. Зависимость потерь массы в вакууме в системе Y_2O_3 -ZrO₂-HfO₂ в виде Y_2O_3 , ZrO₂, HfO₂ и в целом системы Y_2O_3 -ZrO₂-HfO₂ от времени испарения и температуры приведены на рисунке 208.



Таким образом, исследование процесса парообразования методом Кнудсена с масс-спектроскопическим анализом паровой фазы показало, что для системы 15 мол. % Y₂O₃-60 мол. % ZrO₂-25 мол. % HfO₂ при температуре 2790 К в течение 75 мин эксперимента соотношения интенсивностей ионных токов

Рисунок 208 – Зависимость потерь массы в системе 15 мол.% $Y_2O_3 - 60$ мол.% $ZrO_2 - 25$ мол.% HfO_2 в виде Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 и Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 в вакууме от времени испарения и температуры

YO⁺, ZrO⁺ и HfO⁺ в пределах погрешности практически не изменялись, а их значения были низкими. При этой температуре избирательное испарение оксидов не наблюдалось. При повышении температуры до 2925 К при испарении в изотермических условиях установлено, что изученная система обедняется наиболее летучим компоненюм–

оксидом иттрия, а также оксидом циркония, обладающим максимальной концентрацией в исходном составе. Остающийся в эффузионной ячейке образец твердого раствора при этом обогащается оксидом гафния.

Характер парообразования изученной системы Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ полностью согласуется с основными тенденциями потери массы газообразных компонентов, отмеченными ранее Беловым и Семеновым в работах [540, 541].

6.3.4. Исследование парообразования керамического материала состава 15 мол.% Y₂O₃ – 60 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% HfO₂ при температуре 2773 К в условиях, промежуточных между равновесным состоянием и испарением с открытой поверх-

ности

Из синтезированного гликоль-цитратным методом порошка состава 15 мол.% Y₂O₃ – 60 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% HfO₂, подвергнутого термической обработке при температуре 1200°C (1473 K) в течение 2 ч, была сформирована таблетка диаметром 2 см и толщиной 0.2 мм, которая спекалась при температуре 1400°C (1673 K) в течение 2 ч.

Фрагмент полученного керамического материала помещен в одиночную вольфрамовую камеру Кнудсена, крышка которой была приоткрыта. Таким образом, условия эксперимента являлись промежуточными по отношению к равновесным и испарению с открытой поверхности. То есть, с одной стороны, камера имелакрышку, с другой стороны, отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия было меньше, чем 1:100, в то время как для условий динамического равновесия требуется отношение больше, чем 1:100. Температура камеры с образцом составляла 2773±40К. Нагрев осуществлялся в два этапа по 5 ч каждый. В промежутке между этапами образца были извлечены для анализа. Общая потеря массы образца за 10 ч нагрева в вакууме составила 47 %.

На рис. 209 представлены зависимости отношений интенсивностей ионных токов YO⁺/ZrO⁺, YO⁺/HfO⁺ и ZrO⁺/HfO⁺ от времени нагрева. Как на первом, так и навтором этапе в первые мин нагрева образца наблюдалось увеличение отношений интенсивностей ионных токов YO⁺/ZrO⁺ и YO⁺/HfO⁺, характеризующее незначительное изменение состава конденсированной фазы за счет избирательного испарения оксидов иттрия и циркония, что может быть связано с установлением термического и термодинамического равновесия системы «эффузионная ячейка – образец». В дальнейшем в течение достаточно продолжительного времени отношения интенсивностей ионных токов практически не изменялись, что подтверждает высказанную Г.Д. Нигаюм в [542] идею о возможной конгруэнтной сублимации образцов с системе Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ с мольным соотношением компонентов в системе 0.15:0.60:0.25, соответственно.



Рисунок 209 – Изменение во времени отношения интенсивностей ионных токов YO⁺/ZrO⁺, YO⁺/HfO⁺ и ZrO⁺/HfO⁺ над образцом с начальным составом системы Y₂O₃:ZrO₂: HfO₂ с мольными соотношениями компонентов 0.15:0.60:0.25, соответственно, при температуре 2773±40 К



Рисунок 210 – Рентгенограмма образца Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ после выдержки в глубоком вакууме при температуре 2773 К (2500 ℃) в течение 10 ч

Для извлеченного из камеры образца, оставшегося после выдерживания керамики при температуре 2773 К в глубоком вакуумев течение 10 ч, наблюдалось изменение цвета – почернение, связанное с незначительным отклонением OT стехиометрии по кислороду [536], которое при выдерживании на воздухе при комнатной температуре сохранялось

Рентгенофазовый анализ (рис. 210) показал, что после длительного выдерживания в вакууме при температуре 2773 К (2500°С) кристаллическая решетка остается кубической с параметром *a*=5,144(1) Å.



Рисунок 211 – Микроструктура поверхности образца Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ после выдержки в высоком вакууме при температуре 2773 К в течение 10 ч

Микроструктура поверхности образца после воздействия исследована методом СЭМ – рис. 211. Можно видеть, что материал составляют крупные 40-100 мкм зерна с ограненными порами и впадинами размером ~ 1-10 мкм, которые образовались в результате длительной высокотемпературной сублимации. Картирование поверхности образца по ос-

новным элементам – кислороду, иттрию, цирконию и гафнию (рис. 212) – показало, что отсутствуют области преимущественного концентрирования.

ДТА образца в интервале 293-1773 К (20-1500°С) в токе воздухалоказал, что тепловых эффектов, соответствующих фазовым переходам, не наблюдается. После завершения эксперимента образец вновь стал белым.



Рисунок 212 – Распределение элементов – циркония, гафния, иттрия и кислорода по поверхности образца с начальным составом 15 мол.% Y₂O₃ – 60 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% HfO₂ после выдержки при 2773 К в течении 10 ч

Таким образом, методом Кнудсена с масс-спектроскопическим анализом газовой фазы исследован процесс парообразования оксида состава 15 мол.% Y₂O₃ –

60 мол. % ZrO₂ – 25 мол. % HfO₂ в интервале 2700-2925 К, определен состав пара. Показано, что при температуре 2790 К соотношения ионных токов YO^+ , ZrO^+ и HfO⁺ в пределах погрешности эксперимента практически постоянны, что может говорить о конгруэнтной сублимации состава; отмечены незначительные скорости испарения. Это позволяет рассматривать исследованный состав в системе Y₂O₃:ZrO₂:HfO₂ с мольными соотношениями компонентов 0.15:0.60:0.25, соответственно, как перспективный для изготовления теплозащитной керамики или термобарьерных покрытий для ультравысокотемпературного применения, стабильных до температуры ~2500°С (2800К). Установлено, что в условиях изотермической выдержки при температуре 2650°С (2925 К) происходит обеднение твердой фазы оксидами иттрия и циркония за счет их избирательного испарения, причем полной отгонки какого-либо компонента системы в течение всего эксперимента (220 мин) не произошло. Следует отметить, что температура, при которой происходило полное испарение образца, всего на ~100 К ниже, чем инервал плавления состава 15 мол. % Y₂O₃ – 60 мол. % ZrO₂ – 25 мол. % HfO₂ [545]. Показано, что парциальные давления пара YO, ZrO и HfO при температуре 2650°C (2925 К) над образцом исследуемого состава на начальном этапе парообразования более чем в 4 раза ниже, чем таковые над индивидуальными оксидами.

Проведен эксперимент по длительной выдержке керамического материала, полученного на основе синтезированного состава 15 мол.% $Y_2O_3 - 60$ мол.% $ZrO_2 - 25$ мол.% HfO₂, при температуре 2500°C (2773±40 K) в течение 10 часов (в два зтага по пять часов) в условиях отклонения от динамического равновесия и примасс-спектральном контроле за испарением. Показано, что в первые мин нагрева наблюдалось увеличение отношений интенсивнос тей ионных токов YO⁺/ZrO⁺ и YO⁺/HfO⁺, характеризующее незначительное изменение состава конденсированной фазы за с чет избирательного испарения оксидов иттрия и циркония, что может быть связано с установлением равновесия в системе «эффузионная ячейка – образец». В дальнейшем отношения интенсивностей ионных токов YO⁺/ZrO⁺, YO⁺/HfO⁺ и ZrO⁺/HfO⁺ оставались постоянными, что может свидетельствовать о конгруэнтном характере процесса парообразования. РФА образца после термообработки в вакууме при ~2500°C показал, что кристаллическая решетка остается кубической, параметр которой близок к таковому для исходного образца. Микроструктура поверхности характеризуется наличием геометрическиправильных пор и выемок, которые образовались в результате длительного выс окотемпературного воздействия в глубоком вакууме. Термический анализ образца в токе воздуха показал, что тепловых эффектов, связанных с фазовыми превращениями, в интервале 20-1500°C (293-1773 K) не наблюдается.

Показано, что исследуемый состав 15 мол.% Y₂O₃ – 60 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% HfO₂, в подтверждение предположений Нипана [542] при температуре 2770 К сублимирует конгруэнтно (в пределах погрешности определения), в том числе и в условиях, промежуточных по отношению к равновесным и испарению с открытой поверхности.

6.4. Разработка золь-гель технологии получения нанокристаллических оксидов металлов в виде высокодисперсных порошков, тонких пленок и модифицирующих матриц композиционных материалов

Как было показано нами ранее на примере карбида кремния (глава 4) и сверхтугоплавких карбидов (глава 5), золь-гель технология является чрезвычайно вариативной, способной к адаптации для достижения конкретных задач – получения в нанокристаллическом состоянии высокодисперсных порошков, тонких пленокимодифицирующих матриц керамоматричных композиционных материалов. Кроме того, изменение условий термической обработки ксерогелей позволяет в широких пределах изменять размер образующихся частиц, объем и структуру пор.

Известно, что эффективность применения полимерной модификации этой технологии, ориентированной на получение связнодисперсных систем в видепрозрачных гелей благодаря протекающим процессам поликонденсации гидроксо-замещенных комплексов, образующихся при гидролизе прекурсоров, существенно зависит отсвойств прекурсоров – реакционной способности при взаимодействии с водой, растворимости в органических растворителях, термической стабильности. При этом соопюшениескоростей гидролиза прекурсоров и реакции поликонденсации образующихся гидроксоформ оказывает влияние на степень упорядоченности образующихся гелей, а, следовательно, и микроструктуру порошков оксидов металлов, полученных после выжигания органических фрагментов ксерогеля. Поэтому направленный синтез координационных соединений – перспективных прекурсоров высокодисперсных сложных оксидов Ши IV групп и изучение их целевых характеристик мы считаем важной и фундаменальной задачей.

Известно, что классическими прекурсорами в золь-гель синтезе являются алкоксиды металлов, которые из-за своей чрезмерно высокой гидролитической активности часто модифицируются хелатообразующими лигандами, чаще всего ацетилацетоном. Нами предложен альтернативный метод синтеза гетеролигандных координационных соединений класса алкоксоацетилацетонатов не в результате добавления ацетилацетона к алкоксидам металлов, а в ходе деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксо-фрагмент при термической обработке в избытке спирта-заместителя (рис. 213). При этом происходит разрыв связи С $_{\beta}$ -С $_{\gamma}$ в сопряженном кольце координированного ацетилацетонат-иона, образуется ацетон и сложный эфир уксусной кислотыв соответствии с уравнением реакции (69).

 $[M(O_2C_5H_7)_n] + 2x ROH = [M(O_2C_5H_7)_{n-x}(OR)_x] + xCH_3C(O)CH_3 + xC_2H_5(O)OR (69)$



Рисунок 213 – Схема синтеза прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов металлов

Имеются работы [561-562], описывающие замещение β-дикетонатных лигандов на алкоксидные при термической обработке растворов в избытке спирта (ур. 69), в которых рассмотрена принципиальная возможность протекания таких реакций. Однако, предложение использовать процесс термообработки ацетилацетонатов металлов (в том числе смеси ацетилацетонатов различных металлов в соотношении, задаваемом стехиометрией целевого оксида) в избытке высококипящих спиртов для направленного синтеза гетеролигандных комплексов со строго контролируемым составом координационной сферы (непосредственно влияющей на их гидролитическую активность) ранее не выдвигалось. В наших ранних работах, представленных в [563], исследованы процессы замещения в различных высококипящих спиртах – н-бутаноле, амиловом иизоамиловом спиртах. Показано, что оптимальным для контролируемых процессов с точки зрения получения необходимой степени замещения является изоамиловый спирт, поэтому, преимущественно, экспериментальные работы выполнены с его применением.

Целью настоящего раздела работы является иллюстрация возможностей зольгель технологии с применением в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов, полученных при деструктивном замещении хелатных лигандов на алкоксофрагмент, для получения наноструктурированных тугоплавких оксидов металлов Ш и IV групп, перспективных как компоненты ультравысокотемпературных керамических материалов, в виде высокодисперсных порошков, тонких пленок и матрицкомпозиционных материалов.

6.4.1. Разработка золь-гель технологии получения нанокристаллических порошков оксидов металлов: 8%Y₂O₃–92%ZrO₂, 15%Y₂O₃–60%ZrO₂–25%HfO₂, Y₃Al₅O₁₂ и ZrTiO₄ 6.4.1.1. Синтез и исследование высокодисперсного оксида состава 8%Y₂O₃–92%ZrO₂

Стабилизированный иттрием оксид циркония является одним из наиболее практически востребованным тугоплавким сложным оксидом, применяемым в составевысокотемпературных керамических и керамоматричных материалов и термобарьерных покрытий, поэтому разработка методов его получения в виде высокодисперсных порошков – актуальная и важная задача. Для его получения золь-гель методом использовались координационные соединения класса алкоксоацетилацетонатов, которые синтезировались при термообработке раствора ацетилацетонатов циркония и иттрия в изоамиловом спирте при температуре ~131°С (суммарная концентрация металлов составляет 0,2 моль/л). При этом на различных этапах термообработки отбирались аликвоты растворов, содержащие координационные соединения с различной степенью замещения. Контроль за процессом замещения осуществлялся по уменьшению иненсивности характеристических полос поглощения координированного ацетилацетонатного лиганда в УФ- и ИК-спектрах. Количественный расчет проводился по данным УФ-спектров по снижению интенсивности полосы поглощения в области 230-350 нм; для этого отобранные аликвоты разбавлялись до концентрации 4·10⁻⁴ моль/л. Зависимость рассчитанной степени замещения от времени термической обработки раствора приведена на рис. 214а.

Методом ротационной вискозиметрии изучены реологические свойства полученных растворов алкоксоацетилацетонатов металлов с различной степенью замещения C₅H₇O₂-лигандов на OR-группы. Гидролиз выполнялся этанольным раствором воды, температура поддерживалась 22±2°C. Как видно на рис. 214б, последобавления воды происходит постепенное увеличение вязкости растворов, при этом скорость достижения динамической вязкости значения 300 сП существенно зависит от состава полусиченных комплексов. Показано, что при увеличении степени замещения всегона7% (66→73%) наблюдается ускорение гелеобразования более чем в 7 раз.



Рисунок 214 – Зависимость степени замещения C₅H₇O₂-лигандов на OR-группы от времени термообработки раствора [Zr(C₅H₇O₂)₄] и [Y(C₅H₇O₂)₃] в изоамиловом спирте (a) и соответствующие кривые изменения динамической вязкости в ходе гидролиза (б)

Полученные в результате исследования реологических свойств растворов алкоксоацетилацетонатов металлов с различным составом внутренней сферы гели являлись транспарентными, при пропускании через них светового луча наблюдался эффектТиндаля, свидетельствующий о формировании связнодисперсной системы.

Исследование процесса кристаллизации 8YSZ проводилось на основексерогеля, полученного из раствора гетеролигандных комплексов циркония и иттрия с наибольшей степенью замещения (73%). Навески ксерогелей нагревались до температур от 400 до 1200°С (без выдержки при заданных температурах) в муфельной печи на воздухе. Показано, что для продуктов, полученных при 400, 500 и 600°C, характерна коричневато-бурая окраска, свидетельствующая о неполном протекании процесса разложения и выгорания продуктов деструкции органических компонентов ксерогеля. Вдиапазоне температур 700-900°С получаемый продукт имеет серый цвет, что говорит о присутствии примесей углерода. В случае же проведении процесса при температурах 1000-1200°С серый оттенок исчезает и образуется белый порошок 8YSZ. Данные ИК-спектроскопии показали, что при нагреве ксерогелей на воздухе без выдержки разложение органических компонентов ксерогеля завершается при температуре ~800°С. По мере увеличения температуры в данном эксперименте появляется и характеристическая для кристаллического YSZ широкая полоса поглощения в интервале 400-800 см⁻¹. Ренгенофазовый анализ показал, что в этих условиях рефлексы кристаллической фазыначинают проявляться при температуре ~600°С. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шерера, (L_{111}) с ростом температуры процесса значительно с 2 (600°С) до 35 нм (1200°С).

С целью изучения возможностей снижения температуры получения кристаллических продуктов 8YSZ прокаливание на воздухе цирконий-иттрийсодержащего ксерогеля проводилось также с выдержкой при максимальной температуре (300-800°C с шагом 50°) в течение 6 ч. В этих условиях коричневатый оттенок имеют порошки, полученные при температурах 300-450°C. Вид ИК-спектров также говорит о том, чю термическая деструкция органических компонентов завершается при температуре ~450°C. Серый оттенок имеют продукты, полученные при температурах 500-600°C, а в диапазоне 650-800°C получены белые порошки. Рентгенограммы продуктов приведены на рис. 215. Как видно, термообработка на воздухе с выдержкой при заданных температур рах в течение 6 ч приводит к существенному уменьшению температуры образования фазы 8YSZ (≥400°C). Средний размер кристаллитов (L_{111}) при увеличении температуры прокаливания ксерогеля растет с 4 (450°C) до 13 нм (800°C).



Рисунок 215 – Рентг енограммы оксидных порошков YSZ, полученных при термической обработке соответствующих ксерог елей на воздухе при различных температурах с выдержкой в течение 6 ч Сканирующая электронная микроскопия нанокристаллических порошков, полученных при нагреве на воздухе без выдержки, показала, что формируются мезопористые порошки (рис. 216, состоящие из сильно агрегировавших наночастиц, размер которых растет с повышением температуры: 24, 32 и 95 нм для образцов, полученных при 1000, 1100 и 1200°С, соответственно. При

этом, необходимо отметить, что микроструктура поверхности агломератов является более плотной по сравнению с объемной частью, что хорошо видно на сколе.



Рисунок 216 – Микроструктура порошка 8YSZ, полученного при нагревании цирконий-иттрийсодержащег о ксерог еля на воздухе при температурах 1000, 1100 и 1200°С (без выдержки)

349

6.4.1.2. Синтез и исследование высокодисперсного состава 15%Y2O3-60%ZrO2-

25%HfO₂

Как показано выше, твердый раствор состава 15% Y₂O₃–60%ZrO₂–25%HfO₂ является чрезвычайно перспективным компонентом ультравысокотемпературных материалов благодаря своей высокой температуре плавления и конгруэнтной сублимацией до ~2500°C, что позволяет избежать фазовых превращений получаемых материалов при длительном высокотемпературном воздействии. Поэтому разработка золь-гельметода получения данного состава имеет большие прикладные перспективы.

В качестве прекурсоров методом деструктивного замещения синезировались гетеролигандные комплексы – алкоксоацетилацетонаты металлов – путем термической обработки раствора в изоамиловом спирте ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия (в соотношениях, задаваемых составом продукта). Эксперимент проводился аналогично описанному в разделе 6.4.1.1. Для отобранных аликвот растворов комплексов с различным составом внутренней сферы записывались ИК- и электронные (УФ) спектры. Анализ изменения спектров в области полосы поглощения координированных ацетилацетонатных лигандов в области 230-350 нм позволил рассчитать степени замещения в зависимости от времени термической обработки раствороа – рис. 217а.



Рисунок 217 – Зависимость степени замещения C₅H₇O₂-лигандов на OR-группы от времени термообработки раствора [Zr(C₅H₇O₂)₄], [Hf(C₅H₇O₂)₄] и [Y(C₅H₇O₂)₃] в изоамиловом спирте (a) и соответствующие кривые изменения динамической вязкости в ходе гидролиза (б)

Ротационная вискозиметрия позволила показать значительное различие в гидролитической активности прекурсоров с различными соотношениями лигандов вовнутренней сфере – рис. 2176. Так, достижение динамической вязкости 300 сПдляраствора комплекса со степенью замещения 67 % произошло через 149 мин, в то время как для комплексов с минимальной интегральной степенью замещения (59 %) это происходит через ~1,7 · 10⁵ мин. То есть при увеличении степени замещения на 8 % гель образуется быстрее более чем на 3 порядка.

Образовавшиеся в результате контролируемого гидролиза гели являлись транспарентными. После многоступенчатой сушки геля, полученного на основеалкоксоацетилацетонатах металлов с максимальной степенью замещения, сформирован ксерогель, который применялся для изучения процесса кристаллизации сложного оксида 15% Y₂O₃–60% ZrO₂–25% HfO₂. Образцы ксерогеля нагревались на воздухедо температур 400-1200°C без выдержки при заданных температурах. Как и для 8YSZ, для образцов, полученных при пониженных температурах (400, 500, 600 и 700°C), свойственню присутствие коричневатого оттенка, что говорит о неполном завершении деструкции органических компонентов ксерогеля. Это подтверждают и данные ИК-спектроскопии. Серый цвет характерен для образцов, полученных при температурах 800-900°C, который пропадает при нагреве ксерогелей до температур 1000-1200°C.



Рисунок 218а – Микроструктура порошка 15% Y₂O₃– 60%ZrO₂–25%HfO₂, полученного при нагревании цирконий-иттрийсодержащего ксерогеля на воздухе при температурах 1000, 1100 и 1200°C (без выдержки)

РФА показал, что кристаллическая фаза $15\% Y_2O_3-60\% ZrO_2-$ 25% HfO₂ начинает образовываться при температуре термообработки ~600°C. Повышение температуры приводит к увеличению среднего размера кристаллитов (L_{111}) – с 2 (600°C) до 29 нм (1200°C).

Сканирующая электронная микроскопия позволила показать, что при нагревании ксерогеля навоздухе до 1000, 1100 и 1200°С формируются мезопористые наноструктурированные порошки – рис. 218а. Средний размер частиц оксида циркония-гафния-иттрия увеличивается с 20 (1000°С) до 48 нм (1200°С).



Рисунок 2186 – Микроструктура порошка 15мол.%Y2O3-60мол.%ZrO2-25мол.%HfO2, синтезированного при последовательном нагревании ксерогеля в токе аргона и далее в токе воздуха для удаления углеродной матрицы

Дополнительно с целью увеличения пористости получаемого материала проведен эксперимент по двухступенчатому нагреву – на первой стадии ксерогель нагревался до заданной температуры (1000, 1100, 1200°С) в токе аргона (при этом в результате термолиза органических фрагментов образуется матричный углерод, препятствующий активному спеканию оксидных компонентов), а на второй – выполнялся нагрев до указанной температуры на воздухе. Данные СЭМ показали (рис. 218б), что в данном случаеразмер частиц, формирующий пористый агломерат, имеют существенно

меньший размер.

Проведение термической обработки с выдержкой при заданной температуре в течение 6 ч позволяет, как и в случае 8YSZ, значительно снизить температуру образования кристаллической фазы до (~400°C) – рис. 219.

Оцененный по формуле Шерера размер кристаллитов повышается с увеличением температуры прокаливания и составляет 3 (450°C), 4 (500°C), 4 (550°C), 4 (600°C), 5 (650°C), 6 (700°C), 7 (750°C) и 9 нм (800°C).

При этом, как показали данные ИК-спектроскопии, процессы деструкции органических фрагментов ксерогеля также завершаются при более низкой температуре ~450°C.



Рисунок 219 – Рентгенограммы оксидных порошков 15%Y2O3–60%ZrO2–25%HfO2, полученных при термической обработке соответствующих ксерогелей на воздухе при различных температурах с выдержкой в течение 6 ч



Рисунок 220 – Зависимость дифференциального сечения малоуглового рассеяния нейтронов dΣ(q)/dΩ образцами порошка состава 15%Y2O3-60%ZrO2-25%HfO2, синтезированными при температурах T_a = 400-800°C в течение 6 ч, от переданного импульса q; сплошные линии – результаты подгонки экспериментальных данных

Мезоструктура нанокристаллических порошков сложных оксидов состава 15% У2О3-60% ZrO₂-25% HfO₂, синтезированных при температурах 400-800°С в условиях выдержки при заданных температурах в течение 6 ч, подробно изучаласьс помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Так, на рис. 220 приведены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения малоуглового рассеяния нейтронов $d\Sigma(q)/d\Omega$ от переданного импульса q. Из них следует, что с увеличением температуры термической обработки ксерогелей наблюдается рост сечений рассеяния.

При этом для всех образцов на полученных кривых можно выделить два разных диапазона по q, в которых характер поведения $d\Sigma(q)/d\Omega$ резко различается в точке q_c . Для областей с меньшими q сечение рассеяния подчиняется степенному закону,

т.е. неоднородности, дающие основной вклад в рассеяние, достаточно велики; в нашем

случае характерный размер неоднородностей $R \approx 50$ нм. Отсутствие отклонения отстепенной зависимости (выхода в область Гинье) на кривых рассеяния прималых q, в свою очередь, означает, что радиус гирации R_g превышает максимальный размер неоднородностей R_{max} , рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора, т.е $R_g > 50$ нм.

Значения показателя степени *n*, найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$, построенных в двойном логарифмическом масштабе, лежат в интервале от 4.19 до 5.27, возрастая с температурой синтеза T_a оксида. Данный закон рассеяния характерен для пористых систем с так называемойдиффузной поверхностью, для которых показатель степени $n=4+2\beta>4$, где $0\leq\beta\leq1$ – показательстепени, характеризующий закон изменения ядерной плотности ρ в поверхностном слое неоднородностей [564]. В дальнейшем при анализе рассеяния в диапазоне $q < q_c$ использовалась модель двухфазной пористой структуры (твердая фаза–пора) с диффузной поверхностью раздела фаз [564].

В диапазоне переданных импульсов $q>q_c$ на кривых рассеяния для всех образцов наблюдается широкий максимум, который смещается в сторону малых q с ростом температуры синтеза оксидов. Присутствие этого максимума, как известно [565], связано с наличием в системе ближнего порядка в расположении небольших рассеивающих неоднородностей.

В целом, наблюдаемая картина рассеяния свидетельствует о том, что в исследуемых образцах существуют два типа рассеивающих неоднородностей, очень силью отличающихся по характерному масштабу. Возможно, что это две независимые структуры, однако наиболее вероятно, что данная система состоит из крупномасштабных неоднородностей (агрегатов) с «диффузной» поверхностью, построенных из исходных небольших частиц (кристаллитов), структурированных по типу ближнего порядка. Рассчитанные параметры мезоструктуры полученных при длительном прокаливании ксерогелей на воздухе сложных оксидов сведены в табл. 38. Как видно, диаметры рассеивающих центров $d_c=2r_c$, полученные по данным МУРН, очень близки (несколько меньше) к средним размерам кристаллитов, рассчитанным для данных образцов пометоду Шерера.

Таблица 38 – Параметры мезоструктуры нанокристаллических оксидных порошков состава 0,15Y₂O₃-0,60ZrO₂-0,25HfO₂, синтезированных термообработкой ксерогелейна воздухе при температурах 400÷800°С (6 ч), полученные из данных МУРН

Т	Параметры						
$(^{0}\mathbf{C})$	$A_1 \cdot 10^{-2}$,	$\beta = (n - 4)/2$	A_2 ,	$\xi^l = 2\pi/q_{\rm max},$	$r_{\rm c}^2 = \kappa^1,$	$I_{\rm inc}$,	
(C)	$\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{nm}^{-n}$	p = (n - 4)/2	$\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{nm}^{-4}$	nm	nm	$\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1}$	
400°C	8,9 ± 0,3	$0,095 \pm 0,01$	$20,4 \pm 0,9$	$4,2 \pm 0,4$	$0,58 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,05$	
500°C	$11,2 \pm 0,6$	$0,105 \pm 0,015$	$8,4 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,5$	$0,72 \pm 0,08$	$0,35 \pm 0,04$	
600°C	6,1 ± 0,2	$0,195 \pm 0,015$	$2,5 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,6$	$1,06 \pm 0,12$	$0,21 \pm 0,02$	
700°C	$15,8 \pm 1,1$	$0,235 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,9$	$1,73 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,01$	
800°C	$0,58 \pm 0,03$	$0,635 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,1$	$23,3 \pm 1,5$	$3,32 \pm 0,4$	$0,16 \pm 0,01$	

¹ Расстояние $\xi = 2\pi/q_{max}$ между центрами кристаллитов, структурированных по типу ближнего порядка

²Характерный радиус рассеивающих центров – кристаллитов

6.4.1.3. Синтез и исследование высокодисперсного порошка Y₃Al₅O₁₂

Иттрий-алюминиевый гранат является одним из наиболее востребованных соединений при изготовлении высоко- и ультавысокотемпературных керамических материалов, поэтому разработка методов его получения в нанодисперсном состоянии – практически значимая задача.

Как показали предварительные эксперименты, при замещении хелатных лигандов ацетилацетонатов алюминия и иттрия на алкоксо-фрагменты гидролитически активные гетеролигандные комплексы, при контролируемом гидролизе которых возможно формирование транспарентных гелей, образуются при существенно больших степенях замещения, что, соответственно, требует увеличения времени термической обработки растворов [M(C₅H₇O₂)₃] (M=Al, Y) – до 5 ч (см. рис. 221). Суммарная концентрация металлов в растворе составляла 0,2 моль/ л.



Рисунок 221 – Зависимость степени замещения C₅H₇O₂-лигандов на OR-группы от времени термообработки раствора [Al(C₅H₇O₂)₃] и [Y(C₅H₇O₂)₃] в изоамиловом спирте (a) и соответствующие кривые изменения динамической вязкости в ходе гидролиза (б)

По мере протекания процесса получения гетеролиганадных комплексов отбирались аликвоты, на основе которых спектрофотометрически определялась степеньзамещения $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы. Отобранные растворы [M($C_5H_7O_2$)_{3x}(OR)_x] использовались для изучения их реологических свойств при контролируемом гидролизе и последующих процессах поликонденсации, которые завершались формированием гелей. Как представлено на рис. 2216, время, необходимое для достижения динамической вязкости 300 сП, существенно зависит от степени замещения. Так, для раствора прекурсора с максимальной степенью замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы для этого потребовалось 19 мин, а для комплекса, содержащего наибольшее количество аценилацетонатных лигандов, – 74 мин, т.е. при увеличении степени замещения на 5% скорость гелеобразования выросла почти в 4 раза. При этом следует отметить, что форма кривых изменения динамической вязкости во времени несколько отличается от таковой для систем ZrO₂-Y₂O₃ и ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃.

В случае получения алюминий-иттрийсодержащих гелей они прозрачные и при пропускании светового луча наблюдается эффект Тиндаля, свидетельствующий оформировании связнодисперсной системы.

Процесс образования фазы иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂ изучен для ксерогеля, полученного на основе прекурсора с наибольшей степенью замещения ацетилацетонатного лиганда на алкоксидный фрагмент. Показано, что при нагревебез выдержки до температур 700, 800, 900, 1000, 1100 и 1200°С характеристичные для фазы граната полосы поглощения начинают проявляться на ИК-спектре при температуре 900°С, а при 1000°С они становятся более четкими (рис. 222). На рентгенограммах же продуктов, полученных при 900°С, помимо рефлексов фазы граната присутствует также гало довольно большой интенсивности, связанное с наличием рентгеноаморфных продуктов, что вполне соответствует данным термического анализа в токевоздуха (максимум теплового эффекта кристаллизации – при 926°С – рис. 223).



Рисунок 222 – ИК-спектры (а) и рентгенограммы (б) образцов состава Y₃Al₅O₁₂, полученных при нагревании ксерогеля на воздухе до различных температур без выдержки



Рисунок 223 – Кривые ДСК (синяя) и ТГА (зеленая) для образца алюминий-иттрийсодержащего ксерогеля при термическом анализе в токе воздуха

С целью снижения температуры кристаллизации проведены эксперименты по длительному прокаливанию ксерогелей при температурах от 700 до 850°С в течение 6 ч. ИК-спектроскопия показывает, что при 400°С органические фрагменты полностью разлагаются. Формирование же характеристичных полос поглощения для иттрий-алюминевого граната начинается при 750°С, более интенсивно проявляясь при повышении температуры. При термообработке при 800°С в спектрах наблюдаются характеристичное сочетание полос поглощения при 400-600 и 650-950 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ (рис. 224) свидетельствует, что в случае термообработки при 700°С образец является рентгеноаморфным, при 750°С на фоне аморфного гало начинают проявляться рефлексы, характерные для фазы иттрий-алюминиевого граната, а при 800°С и выше образец является кристаллическим. Размер кристаллитов составляет 30-40 нм.



Рисунок 224 – Рентгенограммы продуктов состава Y₃Al₅O₁₂ после термообработки иттрий-алюминийсодержащих ксерогелей на воздухе при указанных температурах в течение 6 ч

Микроструктура образцов игтрий-алюминиевого граната, полученного при 800°С в течение 6 ч, исследовалась с использованием сканирующей электронной микроскопии (рис. 225). Показано, что материал организован в виде трехмерных пористых агломератов, состоящих из частиц размером от 30 до 55 нм. Диаметр пор преимущественно находится в диапазоне мез-



Рисунок 225 – Микроструктура агрегатов иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂, полученного при термической обработке при 800 °С в течение 6 ч, и соответствующие распределения по размеру ча-

стиц и пор

опор, средний размер ~24 нм.



Эволюцию мезоструктуры образцов при их термической обработке при различных температурах в течение 6 ч исследовали с применением малоуглового рассеяния нейтронов. Толщина кварцевой кюветы, в которую загружались образцы состава Y₃Al₅O₁₂, составляла 1 мм. Полученные данные по зависимости дифференциального сечения нейтронов от переданного

Рисунок 226 – Дифференциальное сечение малоуглового рассеяния нейтронов dΣ(q)/dΩобразцами ксерог елей твердог о раствора Y₃Al₅O₁₂, прокаленных на воздухе при температурах 700-850°C в течение 6 ч, от переданног о импульса q

импульса (рис. 226) позволяют разделить образцы на две группы: прокаленные при температурах 700, 750 и 800°С и подвергшиеся более высокотемпературной обработке при температуре 850°С и выше.

В целом, наблюдаемая картина свидетельствует о том, что в исследуемых образцах существуют два типа рассеивающих неоднородностей, очень сильно отличающихся по характерному масштабу, вероятно, дисперсной аморфной фазы и образующихся кристаллитов с несколько «диффузной» поверхностью, построенных из исходных неоднородностей меньшего размера, причем, вплоть до температуры 800°С, структурированных по типу ближнего порядка. Характерный радиус неоднородностей с ростом температуры постепенно растет с 3,6 (700°С) до 21 нм (850°С), как и расстояния между центрами неоднородностей – табл. 39.

Анализируя совместно данные по размеру частиц (РФА, СЭМ, МУРН) можно сказать, что в целом тренд совпадает – рис. 227. Данные малоуглового рассеяния нейтронов показывают, что в случае термообработки при температурах 700 и 750°С происходит постепенный рост частиц аморфной фазы, при 800°С и выше продукткристаллический, причем размер неоднородностей несколько выше размеракристаллиюв (что может свидетельствовать о присутствии слабо упорядоченной оболочки кристаллического ядра), хотя данные и находятся в пределах погрешностей экспериментов.

Таблица 39 – Параметры мезоструктуры нанопорошков состава Y₃Al₅O₁₂, синтезированных путем термической обработки ксерогелей на воздухе при температурах 400÷800°C в течение 6 ч, полученные из анализа данных МУРН

Ta	Параметры подгонки							
(°C)	<i>R</i> , nm	$\xi^d = 2\pi/q_{\rm max}, {\rm nm}$	$r_0^2 = \sqrt{5/3} \cdot r_g$, nm	n_0	К			
700°C	> 50 нм	12,4 ± 0,8	$3,6 \pm 0,2$	$3,\!98\pm0,\!05$	$2,16 \pm 0,10$			
750°C	> 50 нм	19,8 ± 1,2	$9,3 \pm 0,2$	$4{,}03\pm0{,}08$	$2,\!02\pm0,\!04$			
800°C	> 50 нм	36,4 ± 1,3	$17,1 \pm 0,2$	$4,\!15\pm0,\!02$	$1,\!44 \pm 0,\!05$			
850°C	> 50 нм	-	21,0 ± 0,2	$4,08 \pm 0,03$	-			
900°C	-	-	$27,7\pm0,2$	$4,02 \pm 0,03$	-			

¹ Расстояние $\xi = 2\pi/q_{max}$ между центрами кристаллитов, структурированных по типу ближнего по-

рядка

²Характерный радиус рассеивающих центров – кристаллитов



Рисунок 227 — Зависимость размера неоднородностей/кристаллитов/частиц Y₃Al₅O₁₂от температуры термообработки ксерог елей

Таким образом, показано, что применение режимов термической обработки с длительной выдержкой позволяет снизить температуру получения нанокристаллического пористого порошка Y₃Al₅O₁₂ из ксерогелей с 900-950 (без выдержки) до 750°С (выдержка б ч). 6.4.1.4. Синтез и исследование высокодисперсного порошка оксида ZrTiO₄

Одним из перспективных составов в качестве компонента высокотемпературных материалов представляется оксид ZrTiO₄, который, как известно, позволяетрасширив температурный интервал работоспособности тугоплавких стекол [561-564].

Синтез гетеролигандного комплекса [Zr(C₅H₇O₂)_{4-x}(OC₅H₁1ⁱ)_x] производился, как это описано ранее, при термообработке раствора ацетилацетоната циркония в изоамиловом спирте при температуре ~131°C в круглодонной колбе с обратным холодилынком. При этом происходило необратимое разрушение β-дикетонатного лигандас образованием ацетона и сложного эфира уксусной кислоты. Степень замещения ацетилацетонатного лиганда на алкоксо-фрагмент определялась по снижению интенсивности характеристичной полосы поглощения координированной C₅H₇O₂-группы в инервале 240-330 нм. В работе использован раствор [Zr(C₅H₇O₂)_{4-x}(OC₅H₁1ⁱ)_x] со степенью замещения 60 %.

Для получения прозрачного цирконий-титансодержащего геля в растворалкоксоацетилацетоната циркония с концентрацией 0,2 моль/л вводился тетрабутоксид титана в количестве, определяемом составом целевой фазы ZrTiO₄. Гидролиз осуществлялся смесью этанол-вода в объемном соотношении 1:1, молярное соотношение



n(H₂O):n(Zr+Ti) составило 6. Прозрачный гель образовался в течение 24 часов, по мере старения помутнения геля не наблюдалось – рис. 228. Сушка

Рисунок 228 – Внешний вид цирконий-титансодержащего геля

геля проводилась при температуре 150°С до прекращения изменения массы.

Для выявления условий кристаллизации фазы ZrTiO₄ методом совмещенного ДСК/ДТА/ТГА проводилось исследование термического поведения ксерогеля в токе воздуха в интервале 20-1200°С (рис 229а). Показано, что в интервале от 20 до ~200°С

наблюдается интенсивный и широкий эндо-эффект с максимумом при температуре ~124°С, который связан, преимущественно, с удалением летучих компонентов ксерогеля, что подтверждается потерей массы около 9-15 %. Данный процесс частично перекрывается с пиролизом органических фрагментов ксерогеля, которому соответствует экзо-эффект сложной формы с максимумом при температуре ~375°С.

При более высокой температуре выгорает углерод, образовавшийся при термическом распаде, что сопровождается также экзотермическим эффектом с максимумом при ~535°C. Узкий и интенсивный экзо-эффект с максимумом при температуре 702°C относится к процессу кристаллизации фазы ZrTiO₄, однако он перекрывается с процессом окисления углерода в порах материала, которые, вероятно, становятся доступными для кислорода при формировании кристаллической решетки сложного оксида (экзоэффект с максимумом при ~720°C). В последнем случае наблюдается потеря массы около 1.5 %. Суммарная потеря массы при нагреве ксерогеля в токе воздуха составила 37 %.



Рисунок 229 – Данные термического аналива в токе воздухацирконий-титансодержащего ксерогеля (a) и порошка «ZrTiO₄-C», полученного при термической обработке ксерогеля при 500 °C в течение 1 ч в атмосфере аргона, (б)

По данным РФА, исходный рентгеноаморфный титан-цирконийсодержащий ксерогель при такой термической обработке на воздухе формирует хорошо закристаллизованный продукт – шриланкит ZrTiO₄; кристаллические примеси отсутствуют. Средний размер кристаллитов образовавшегося сложного оксида, рассчиганный по методу Шерера, составил ~39 нм.

Для получения более пористых и высокодисперсных продуктов проведенапредварительная термическая обработка ксерогеля при температуре 500°C с выдержкой в течение 1 ч в атмосфере аргона, при которой произошел пиролиз органических фрагментов ксерогеля. Полученный рентгеноаморфный продукт, содержащий образовавшийся матричный углерод, который препятствует укрупнению оксидных частиц при синтезе, также исследован методом совмещенного ДСК/ДТА/ТГА (рис. 229б). Установлено, что при температурах до ~250-300°С происходят процессы десорбции с поверхности полученного состава «ZrTiO₄-C», сопровождающиеся эндотермическим эффектом с максимумом около 114-115°С; потеря массы при этом составила 3-4%. При более высокой температуре присутствует уширенный экзотермический эффект с максимумом при ~442°С, отвечающий выгоранию образовавшегося углерода. Следуетотметить, что в данном случае удаление углерода происходит в существенно более узком интервале и при меньших температурах, чем это характерно для титан-цирконийсодержащего ксерогеля: для продукта «ZrTiO₄-C» потеря массы практически прекращается уже при температуре <550-600°С, в то время как для ксерогеля отмечается уменьшение массы навески еще при температурах ~750°С. Поэтому узкий и интенсивный экзотермический эффект с максимумом при температуре 708°С, для образца «ZrTiO₄-C» можно однозначно отнести к кристаллизации фазы ZrTiO₄, т.к. в данном случае на него не накладывает эффект от удаления остатков углерода из пор и отсутствует соответствующая потеря массы. Суммарная потеря массы образца составляет 9.2 %.

Для точного отнесения теплового экзотермического эффекта с максимумом при температуре 708°С к процессу образования кристаллической фазы ZrTiO₄ осуществлены дополнительные эксперименты по нагреву состава «ZrTiO₄-C» в условиях термического анализа в токе воздуха до температур 650 и 750°С. Данные РФА показывают, что кристаллизация титаната циркония ZrTiO₄ происходит в интервале 650-750°С, и экзо-эффект при 700-730°С относится именно к данному процессу – рис. 230. Отмечено отсутствие посторонних фаз в полученных образцах, средний размер кристаллитов ZrTiO₄, полученного при нагреве до 750°С на воздухе, составляет ~23 нм.


Рисунок 230 – Рентг енограммы продуктов, полученных в результате нагрева состава «ZrTiO₄-C» в режиме термического анализа в токе воздуха до 650 и 750 °C

Изучение процесса эволюции микроструктуры оксидных продуктов состава ZrTiO₄ в ходе термическойобработки проводилось путем прокаливания образцов «ZrTiO₄-C», полученных при пиролизе ксерогеля в инертной среде, в течение 1 ч на воздухе при температурах 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°С. Ренпенофазовый анализ показал (рис. 231а), что в условиях выдержки при указанных температурах кристаллическая фаза об-

разуется при 700°С и выше, что вполне соответствует данным термического анализа. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по методу Шерера, изменяется от 24 до 29 нм. Формирование фазы ZrTiO₄ иллюстрирует также и образование в ИК-спектре полосы поглощения в интервале 480-590 см⁻¹ с максимумом при 520-530 см⁻¹. Раманспектры (рис.231б) также свидетельствует о том, что при температуре 700°С и выше образуются кристаллические образцы, для которых свойственно появление характеристического сочетания пиков при 170, 278, 325, 416, 570, 648 и 804 см⁻¹.



Рисунок 231 – Рентг енограммы (а) и Раман-спектры(б) продуктов, полученных после прокаливания системы «ZrTiO₄-C», в течение 1 ч при температурах 500-1000 ℃

364

На основе синтезированных в различных условиях порошков пригоювлены суспензии в воде, которые использовались для определения гидродинамического диаметра частиц. Суспензии подвергались диспергированию ультразвуковым генераюром с магнитострикционным преобразователем (рабочая частота 22 кГц) в течение 2 мин. Установлено, что во всех суспензиях наблюдается бимодальное распределение поразмерам, т.е. после ультразвуковой обработки помимо мелких агрегатов с гидродинамическим диаметром меньше 500 нм имеется также максимум с низкой интенсивностью для довольно крупных агрегатов частиц со средним диаметром от 1.1 до ~4 мкм (наибольшие значения зафиксированы для образцов, синтезированных примаксимальной температуре 1000°С).

Интересным является тот факт, что в целом полученные суспензии можно разбить на две группы, в которых средний гидродинамический диаметр при увеличении температуры изменяется незначительно – в пределах погрешности измерения. Так, для суспензий, полученных на основе керамических порошков состава ZrTiO₄ притемпературах 500, 600 и 700°С, средний размер агрегатов 1 моды составляет ~255 нм (стандартное отклонение <5 %), а для суспензий на базе образцов, подвергнутых термической обработке при температурах 800, 900 и 1000°С, средний размер агрегатов 1 моды увеличивается больше, чем в 1.6 раза (до 410 нм, стандартное отклонение <8%). Вероятно, процесс укрупнения частиц кристаллической фазы ZrTiO₄ протекает более интенсивно, что должно сильно отразиться на микроструктуре полученных при различных температурах керамических порошков.

Эволюция микроструктуры при различных температурах обработки на воздухес выдержкой 1 час, полученной золь-гель методом системы «ZrTiO₄-C», изучалась методом сканирующей электронной микроскопии – рис. 232. Съемка в режиме фазового контраста подтверждает получение однофазных образцов, отсутствуют контрастирующие включения. Образцы представляют собой сильно агломерированные наноструктурированные порошки, состоящие из частиц, размер которых существенно зависит от температуры синтеза. Так, для продуктов, полученных при сравнительно низких температурах – 500, 600 и 700°С, рентгеноаморфных или в которых только начинается процесс кристаллизации, характерно формирование пористой структуры из силью агрегированных наночастиц с размером 10-35 нм; размер наблюдаемых пор соответствуетинтервалу мезопористости – 5-25 нм.



Рисунок 232 – Микроструктура поверхности агломератов оксида ZrTiO₄, полученных при термической обработке на воздухе образцов «ZrTiO₄-C» при различных температурах: $500^{\circ}C(a)$, $600^{\circ}C(b)$, $700^{\circ}C(c)$, $800^{\circ}C(d)$,

 $900^{\circ}C(e)$, and $1000 \,^{\circ}C(f)$

При температуре 800°С в образцах практически исчезает пористость, размер частиц заметно увеличивается; при 900°С образуются сферические частицы с диаметром 30-80 нм (встречаются и частицы с размером ~100 нм), однако при этой температуре наблюдаются также крупные участки (500-1800 нм) округлой формы, образованные спеканием наночастиц. В случае же продуктов, полученных при выдержке состава «ZrTiO₄-С» на воздухе в течение 1 часа при температуре 1000°C. такие «оплавленные» участки преобладают, частицы, их

составляющие, имеют продолговатую форму и ориентированы к центру участка; тем не менее, между такими крупными участками присутствуют и наноразмерные частицы диаметром, лишь незначительно отличающимся от размеров частиц, составляющих продукты, синтезированные при 800 и 900°С. Следует также отметить, что для порошков, полученных при 1000°С, вновь появляются поры диаметром ~50-90 нм (до 150 нм).

Определенные по данным низкотемпературной сорбции азота значения удельной площади поверхности *S* (БЭТ) также позволяют условно разделить образцы на две группы – аморфные и кристаллические. Для стартовой системы «ZrTiO₄-C», полученной в результате термической обработки ксерогеля в атмосфере аргона, величина *S* составила 59.8 м²/г, которая после удаления остаточного углерода при минимальной температуре на воздухе при 500°С резко выросла и составила 150.8 м²/г. Повышение температуры термообработки системы «ZrTiO₄-C» приводит к резкому снижению вплоть до значения *S* 15.7 м²/г для образца, полученного при 700°С, который ужеявляется кристаллическим. Для указанной температуры наблюдается излом в зависимости*S* огтемператур термообработки (рис. 233): при более высоких температурах (800-1000°С) также наблюдается уменьшение удельной площади поверхности до 2.5 м²/г, но с меньшим углом наклона.



Рисунок 233 – Значения удельной площади поверхности S оксидных порошков состава ZrTiO4, полученных при различных температурах прокаливания системы «ZrTiO4-C» на воздухе

Распределения пор по размерам рассчитаны по алгоритму ВЈН; установлено, что основная пористость образцов относится к интервалу мезопор, а для рентгеноаморфных образцов присутствует и значительная доля микропор – рис. 234. Так, для стартовой системы «ZrTiO₄-C» основной объем пор имеет диаметр от 1 до 4 нм. После удаления матричного углерода путем прокаливания на воздухе при 500°С распределение пор по размерам принципиально не из-

меняется, однако значительно возрастает их объем. Применение более высокой температуры термической обработки (600°С) приводит к незначительному смещению максимума в распределении к большим диаметрам, в то время как при температуре начала кристаллизации (700°С) объем микропор становится незначительным по сравнениюс мезопорами, преимущественно с диаметром ~4 нм. При температуре термообработки 800°С наблюдается бимодальное распределение пор по размерам: помимо пор с диаметром ~2 нм появляется выраженный максимум для пор с диаметром 8-16 нм. Для температур 900 и 1000°С наблюдается систематическое снижение объема как микро-, так и мезопор, при этом появляются сравнительно крупные поры с диаметром 40-150 нм (при незначительном их количестве).



Рисунок 234 – Распределения пор по размерам, рассчитанные по алгоритму ВЈН, для образцов стартовой системы «ZrTiO4-C» и полученных при ее термической обработке на воздухе при различных температурах нанокристаллических порошков ZrTiO4

В целом, при повышении температуры термообработки протекающие процессы укрупнения приводят к систематическому снижению количества микро- и мезопор, вид кривых сорбции-десорбции свидетельствует об изменении их формы. Особенно интен-

сивно открытая пористость снижается в случае применения температур, превышающих температуру образования кристаллической фазы шриланкита ZrTiO₄.

Таким образом, золь-гель методом с применением в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов при условии предварительной карбонизации ксерогеля в инертной атмосфере в зависимости от условий прокаливания высокодисперсного стартового состава «ZrTiO₄-C» можно получить микро- и мезопористые ренгеноаморфные порошки заданного состава или нанокристаллические, но относительно малопористые.

В целом, необходимо отметить, что полученные в разделе 6.4.1 данные свидетельствуют о перспективности разработанных методик получения наноструктурированных порошков сложных оксидов различных составов – $8\% Y_2O_3$ – $92\% ZrO_2$, $15\% Y_2O_3$ – $60\% ZrO_2$ –25% HfO₂, $Y_3Al_5O_{12}$ и ZrTiO₄. Показано, что применение в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов, полученных в соответствиис предложенным методом синтеза путем термической обработки ацетилацетонатов металлов в избытке изоамилового спирта, что позволяет синтезировать комплексы с заданным соотношением лигандов во внутренней сфере, дает возможность получать транспаренные гели, в которых катионы металлов распределены максимально равномерно. В результате термической обработки полученных при сушке ксерогелей в атмосфере воздухаи в двухступенчатом процессе (пиролиз ксерогелей осуществлялся в атмосфереаргонас последующим выжиганием образовавшегося матричного углерода навоздухе) образуются пористые (с существенной долей мезо- и микропор) наноструктурированные порошки. Установлено, что в случае использования температуры термической обработки до 1200°С размер кристаллитов не превышал 50 нм, в том числе в случаях применения времени выдержки до 6 ч, в то время как размер частиц, определенный по данным СЭМ, не превышает 100-150 нм.

6.4.2. Апробация разработанных методик для получения тонких пленок 8%Y2O3-92%ZrO2, 15%Y2O3-60%ZrO2-25%HfO2 и Y3Al5O12

6.4.2.1. Получение тонких наноструктурированных пленок состава 8%Y2O3-92%ZrO2

Синтез комплексов состава [M(C₅H₇O₂)_x(ⁱOC₅H₁₁)_y] (M – Zr, Y) производилсяв соответствии с описанной ранее методикой путем термической обработки при температуре ~131°C раствора ацетилацетонатов циркония и иттрия в изоамиловом спирте (суммарная концентрация металлов составляла 0,2 моль/л) в течение 45 мин. ИК-спектроскопия подтверждает протекание процесса термического разрушения координированных ацетилацетонатных групп (уменьшение интенсивности полос поглощения на ИК-спектре раствора с максимумами при 1540 и 1590 см⁻¹, относящихся к C=CиC=O связям координированных хелатных фрагментов, и появление новой двойной полосы поглощения в области 1700-1750 см⁻¹, относящейся к колебаниям группыС=O образующихся ацетона и сложного эфира). Электронная (УФ-) с пектроскопия по уменьшению интенсивности полос ы поглощения в области 240-330 нм, характеристичной для координированных ацетилацетонатных лигандов, позволила оценить степень замещения С₅H₇O₂-групп на алкоксильные фрагменты, которая составила 73%.

Плёнки раствора гетеролигандных прекурсоров наносились на поверхность полированных кремниевых подложек методом dip-coating. Для этого процесс гидролизав тонкой пленке раствора прекурсоров $[M(C_5H_7O_2)_x(^iOC_5H_{11})_y]$ влагой воздуха изучался с использованием ИК-спектроскопии. Так, на поверхность стекла KBr наносился тонкий слой раствора прекурсоров, а далее через определённый временной шаг регистрировались ИК-спектры поглощения. Установлено, что спустя 2 мин после нанесения еще наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к растворителю – изоамиловому спирту, координированным С₅H₇O₂-лигандам алкоксоацетилацетонатов металлов, а также группам С=О выделяющихся в ходе реакции деструктивного замещения ацеюна и сложного эфира. Через 5 мин после начала эксперимента на ИК-спектре уже отсутствует полоса поглощения группы С=О ацетона и сложного эфира, что свидетельствует об их достаточно быстром испарении, а также снижается интенсивность полос поглощения, относящихся к изоамиловому спирту. Через 10 мин наблюдается практически полное испарение и растворителя – сохраняется слабая полоса 1059 см⁻¹, котораятакже полностью исчезает через 30 мин, а сохраняются только полосы поглощения, относящиеся к колебаниям химических связей прекурсоров и OH-групп (3000-3750 см⁻¹), чю свидетельствует о протекании процесса гидролиза комплексов за счёт атмосферной влаги. При дальнейшем выдерживании плёнки на воздухе в течение 60, 120 и 300 мин, а также в результате её термообработки при 50°С в течение 10 и 30 мин набор полос поглощения не изменяется, в том числе сохраняется широкая полоса в области 3000-3750 см⁻¹, что дополнительно свидетельствует о внедрении ОН-групп в структуру прекурсоров. Постепенное протекание процесса гидролиза и трансформация структуры комплексов в объёме плёнки проявляются также в уширении и батохромном сдвиге (максимум смещается на $16 \text{ см}^{-1} - \text{с} 1592 \text{ до} 1576 \text{ см}^{-1}$) одной из полос поглощения, относящейся к колебаниям связей C=C и C=O координированных C₅H₇O₂-лигандов. Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии показано, что после нанесения тонкой плёнки раствора прекурсоров $[M(C_5H_7O_2)_x(^iOC_5H_{11})_v]$ (M – Zr, Y) со степенью замещения C₅H₇O₂-лигандов на алкоксильные группы 73% на подложку при 22°C испарение ацетона и сложного эфира происходит в течение 5 мин, а растворителя (изоамиловый спирт) – 30 мин; в данных условиях имеет место быстрый гидролиз за счёт атмосферной влаги и длительная трансформация структуры плёнки, связанная, верояню, с поликонденсацией и последующим синерезисом геля.

После того как был изучен процесс гидролиза и поликонденсации в тонком слое раствора прекурсоров методом dip-coating (скорость извлечения 1 мм/с) наносилисьего

тонкие плёнки на поверхность монокристаллических полированных оксидированных кремниевых пластин. После этого они подвергались ступенчатой сушке на воздухе в течение 5 часов при 22°C и при 50°C для полного протекания процессов гидролиза, поликонденсации и формирования тонкой плёнки ксерогеля.

Полученные образцы подложек с нанесёнными тонкими плёнками ксерогелядалее подвергались термообработке в различных условиях для изучения процесса кристаллизации оксида 8% Y_2O_3 -92% ZrO₂. В первом случае производилось нагреваниесо скоростью около 20°/мин в атмосфере воздуха до температур 500, 600, 700, 800 и 1200°С без выдержки с последующим охлаждением. Минимизация времени термообработки связана с необходимостью снижения вероятности химического взаимодействия между подложкой и покрытием. По результатам рентгенофазового анализа поверхности образцов (рис. 235), активное формирование кристаллической структурыоксида наблюдается от температуры 600°С. При этом образуется целевая кубическаярешётка оксида состава 8% Y_2O_3 -92% ZrO₂, отсутствуют кристаллические примеси, амалоинтенсивные и уширенные рефлексы свидетельствуют о высокодисперсном состоянии покрытий и их небольшой толщине. На рентгенограмме оксидной плёнки, полученной при 500°С, наиболее интенсивный рефлекс целевой фазы слабо выражен, следовательно, покрытие является в значительной степени аморфизированным.



Рисунок 235 – Рентг енограммы кремниевой подложки (1) и плёнки 8%Y₂O₃-92%ZrO₂ после нагревания покрытия ксерог еля до 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5) и 1200°C (6) на воздухе

Во втором случае требовалось изучить влияние углеродной матрицы, образующейся между оксидными частицами при термообработке ксерогеля в инертной атмосфере, на микроструктуру формирующегося оксидного покрытия. Так, кремниевые подложки, покрытые тонкой плёнкой ксерогеля, подвергались ступенчатому нагреванию без выдержки с последующим охлаждением – на первом этапе в атмосфереаргона (до 500, 600, 700 и 800°С), на втором – в атмосфере воздуха для удаления образующейся углеродной матрицы (до 500°С). Один образец был последовательно нагрет до 1200°С в атмосфере аргона и на воздухе. Как видно из рентгенограмм поверхности полученных оксидных покрытий (рис. 236), отчётливое проявление кристаллической фазы оксида циркония, стабилизированного иттрием, начинается от температуры 800°C. В случае плёнок, полученных при 500÷700°С, в области гало от кремниевого подложки в диапазоне углов 29,5÷31,5° наблюдается слабо выраженное плечо, связанное с началом формирования кристаллической решётки оксида 8% Y₂O₃-92% ZrO₂. Как и в предыдущем случае, анализ подтвердил отсутствие кристаллических фаз продуктов возможного взаимодействия материала подложки и оксидной плёнки. Лишь в случае двукратного нагрева до 1200°С происходит кристаллизация плёнки SiO₂, относящейся к оксидированной кремниевой пластине.



PΦA ПОверхности полученных образцов явно свидетельствует о замедлепроцессов нии кристаллизации и укрупнения частиц оксида 8% Y₂O₃-92% ZrO₂ за счёт образующейся углеродной матрицы в случае

Рисунок 236 – Рентгенограммы кремниевой подложки (1) и плёнки 8%Y₂O₃-92%ZrO₂ после нагревания покрытия ксерогеля до 500(2), 600(3), 700(4), 800(5) и 1200°C(6) в атмосфере аргона и последующего удаления углерода при нагревании до 500(1÷5) и 1200°C(6)

предварительной термообработки плёнки ксерогеля в инертной атмосфере. Так, средний размер кристаллитов для оксидной плёнки, полученной при 1200°С на воздухе составил ~40 нм, в то время как даже двукратный нагрев до 1200°С в атмосфереаргонеи далее на воздухе привёл к формированию кристаллитов со средним размером на 25% меньше – ~30 нм.



Рисунок 237 – Микроструктура (СЭМ) после нагревания образца до 500 (а, д), 600 (б, е), 700 (в, ж) и 800°С(г, з) на воздухе (а÷г) и в атмосфере аргона с последующим удалением углерода (д÷з)

Микроструктура полученных оксидных плёнок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 237). Как видно из микрофотографий, в случае термообработки покрыний ксерогеля на воздухе образуются сплошные покрытия, состоящие из частиц со средним размером <10 нм (500÷700°С), увеличивающимся до ~12 нм при 800°С (рис. 237а-г). Средний размер пор для них составил около 7 нм. Морфология покрытий, полученных в результате предварительной кристаллизации в инертной атмосфере при 500÷700°С, существенно отличается - для них характерна сетчатая структура с размером пор от 5 до 50 нм. По-

вышение температуры синтеза до 800°С в данном случае приводит к формированию морфологии, подобной структуре плёнки, полученной на воздухе, с небольшим увеличением среднего размера пор до 9 нм. Формирование сплошных покрытийи отсутствие отдельных агломератов частиц дополнительно подтверждает, что при нанесении тонких плёнок раствора протекал быстрый гидролиз и поликонденсация прекурсоров что предотвращало их кристаллизацию на данном этапе. Интересным является также тот факт, что для оксидных плёнок, полученных в условиях предварительной кристаллизации в инертной атмосфере при температурах 500÷700°C и имеющих сетчатую микроструктуру, на вышеприведённых рентгенограммах наблюдается очень малоинтенсивный и уширенный рефлекс кубической фазы оксида 8% Y₂O₃-92% ZrO₂, т.е. данные о морфологии плёнок хорошо согласуются с информацией об их кристаллической структуре.



Микроструктура оксидных плёнок, полученных на воздухе при 500÷700°С, изучалась также методом СЗМ (рис. 238). Измикрофотографий видно, что покрытия являются наноструктурированными, а при повышении температуры синнаблюдается теза уменьшение их шероховатости с 10 (500°С) до 2,5 нм (800°С), что может быть обуслов-

Рисунок 238 – Микроструктура плёнок 8%Y2O3-92%ZrO2 (C3M) после нагревания покрытия ксерогеля до 500 (а), 600 (б), 700 (в) и 800°С (г) на воздухе

лено формированием кристаллической структуры и усадкой материала.

С помощью СЭМ и СЗМ также была изучена микроструктура поверхности тонких плёнок 8% Y₂O₃-92% ZrO₂, полученных при 1200°С на воздухе и в условиях предварительной кристаллизации в инертной атмосфере (рис. 239). Установлено, что в обоих случаях происходит формирование наноструктурированных покрытий, состоящих из частиц со средним размером около 43 (1200°С, воздух) и 32 нм (1200°С, аргон \rightarrow 1200°С, воздух). Как видно, даже в случае двукратного нагревания плёнки ксерогеля до



1200°С в условиях предварительной термообработки в атмосфере аргона благодаря образованию углеродной матрицы формируются более пористые покрытия, состоящие из оксидных частиц со средним размером на 25% меньше, чем при однократном нагревании до 1200°С на воздухе.

Рисунок 239 – Микроструктура плёнок 8%Y₂O₃-92%ZrO₂ после нагревания покрытия ксерогеля до 1200°C на воздухе (а, б) и в атмосфере аргонас после чующим удалением углерода при 1200°C на воздухе: а, в – СЭМ, б, г – СЗМ н 1

Интересно, что средний размер частиц (D_{cp}), определённый по данным СЭМ, практически абсолютно совпал с результатами расчёта среднего размера кристаллиюв (L_{cp}) при анализе рентгенограмм. Таким образом показано, что формирующиеся частицы в основном состоят от одного кристаллита, а немного заниженные значенияL_{cp}, возможно, связаны с наличием на поверхности частиц аморфизированной оболочки толщиной 2-3 нм.

Данные СЗМ (рис. 2396,г) также подтверждают наноструктурированное состояние данных оксидных плёнок и свидетельствуют об увеличении их шероховаюстис 12 до 20 нм при условиях предварительной кристаллизации в инертной атмосфере, что подтверждает увеличение их пористости.

Результаты энергодис персионного элементного анализа поверхности полученных плёнок подтвердили заданное соотношение металлов и формирование оксидасостава 8% Y₂O₃-92% ZrO₂. Одной из важнейших характеристик, определяющей эффективность эксплуатации подобных материалов, является адгезия оксидных плёнок, которая в нашем случае оценивалась методом поперечных насечек. В результате установлено, что полученные наноструктурированные покрытия относятся к максимальным классам адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B), а технология их нанесения может быть рекомендована производителям.

Таким образом, с применением синтезированных в растворе гетеролигандных координационных соединений $[M(C_5H_7O_2)_x(^iOC_5H_{11})_y]$ (M – Zr, Y) с интегральной степенью замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты около 73%, изучена кинетика процесса гелеобразования их растворов при гидролизе, поликонденсации и синерезисе геля, в том числе в объёме тонкой плёнки. С использованием растворапрекурсоров методом dip-coating получены тонкие наноструктурированные плёнки (со средним размером частиц до 45 нм) состава 8% Y₂O₃-92% ZrO₂ на поверхности оксидированных кремниевых подложек. Показано, что предварительная термообработка покрытия ксерогеля в инертной атмосфере в связи с образованием углеродной матрицы приводит к замедлению процессов кристаллизации и роста оксидных частиц, а также формированию более пористых плёнок. Установлена зависимость их морфологии и кристаллической структуры от состава газовой атмосферы в реакционной зоне.

6.4.2.2. Получение тонких наноструктурированных пленок состава 15 % Y₂O₃-60%ZrO₂-25%HfO₂

Для нанесения тонких наноструктурированных пленок оксида циркония-гафнияиттрия использовался раствор алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия со степенью замещения C₅H₇O₂-лигандов на OR-группы – 67% (рис. 217), которыйметодом погружения (dip-coating) наносился на поверхность полированных кремниевых пластин (скорость извлечения пластин из раствора ~1 мм/с). Гидролиз с последующим гелеобразованием осуществлялся за счёт влаги воздуха, ксерогель формировался в результате дальнейшей сушки при 100°С. Далее для кристаллизации оксида циркониягафния-иттрия пластины с нанесённым покрытием ксерогеля нагревались в атмосфере воздуха до различных температур (500, 600, 700, 800 и 1200°С) без выдержки. Для получения более пористых оксидных покрытий состава 15% Y₂O₃--60% ZrO₂-25% HfO₂ пластины с нанесёнными покрытиями ксерогеля подвергались предвариельному нагреванию в инертной атмосфере (Ar) до различных температур (500, 600, 700, 800 и 1200°C) с образованием композиционных покрытий, состоящих из наночастиц состава 15мол.% Y₂O₃--60мол.% ZrO₂--25мол.% HfO₂ и распределённым между ними матричным углеродом, который на последующих стадиях удалялся путём нагревания в атмосфере воздуха до различных температур (500 и 1200°C).

Фазовый состав полученных покрытий состава 15% Y₂O₃--60% ZrO₂--25% HfO₂ изучался с помощью РФА. Установлено, что из-за небольшой толщины покрытия одновременно с рефлексами оксидного покрытия проявляются и сигналы от подложки. Показано, что полученный 2D-наноматериал имеет кубическую кристаллическую решётку. При нагревании покрытия ксерогеля на воздухе до 1200°C средний размер кристаллитов составляет ~23 нм, а в условиях предварительной кристаллизации в инертной атмосфере (Ar, 1200°C) с последующим удалением углеродной матрицы (воздух, 1200°C) формируется покрытие с большим размером кристаллитов – ~26 нм.

СЭМ позволила установить, что при нагревании покрытия ксерогеля на воздухе до различных температур, образуются сплошные наноструктурированные оксидные пленки (рис. 240). При этом размер составляющих их частиц с ростом температуры увеличивается и составляет, соответственно, <8 (500°C), <8 (600°C), 8 (700°C), 9 (800°C) и 34 нм (1200°C).

Оксидные покрытия, полученные в результате предварительной кристаллизации при разных температурах в инертной атмосфере с последующим удалением углеродной матрицы, также являются наноструктурированными. При этом и для них также наблюдается рост размера частиц при увеличении температуры синтеза (рис. 241).

Морфология покрытий оксида циркония-гафния, стабилизированного иттрием, полученных при нагревании плёнок ксерогелей в атмосфере воздуха до разных температур, а также полученных в результате предварительной кристаллизации в инертной атмосфере с последующим удалением углеродной матрицы, изучалась и методом атомно-силовой микроскопии. Данные ACM также свидетельствуют, что образуются наноструктурированные покрытия, состоящие из частиц, размер которых увеличивается по мере роста температуры термической обработки. При этом перепад высот на участках 5х5 мкм для всех образцов не превышает 50 нм.



Рисунок 240 – Микроструктура (СЭМ) оксидных покрытий 15%Y2O3–60%ZrO2–25%HfO2, полученных при различных температурах на воздухе

Рисунок 241 – Микроструктура (СЭМ) оксидных покрытий 15%Y2O3–60%ZrO2–25%HfO2, полученных в условиях последовательной термообработки в атмосфере аргона и на воздухе

Методом поперечных насечек выполнена оценка адгезии полученных оксидных покрытий. В результате материалы были отнесены к максимальным классам адгезии по межденародным стандартам ISO (класс 0) и ASTM (класс 5В).

6.4.2.3. Получение тонких наноструктурированных пленок иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂

Для нанесения тонких пленок $Y_3Al_5O_{12}$ применялся раствор алкоскоацепилацетонатов металлов [M(C₅H₇O₂)_{3-x}(C₅H₁₁O)_x] со степенью замещения 93 % (время термической обработки раствора ацетилацетонатов алюминия и иттрия в заданном соотношении составлял 6 ч). На поверхность полированных поликристаллических сапфировых подложек методом dip-coating (скорость извлечения 1 мм/с) наносилась тонкаяплёнка полученного раствора алкоксоацетилацетонатов алюминия и иттрия, после чего образцы находились на воздухе в течение 60 мин для завершения процессаформирования тонкой плёнки ксерогеля. Далее подвергались они термообработке в различных условиях для изучения процесса кристаллизации иттрий-алюминиевого граната. Нагревание производилось со скоростью около 20° /мин в атмосфере воздуха до температур 800, 1000 и 1200°C без выдержки с последующим охлаждением. Поверхюстьполученных таким образом плёнок далее была изучена с помощью ИК-спектроскопии. Как видно из ИК-спектров отражения (рис. 242а), интенсивные характеристичные для иттрий-алюминиевого граната полосы поглощения появляются после нагреванияплёнки ксерогеля выше 1000°C.



По результатам рентгенофазового анализа поверхности образцов (рис. 242б), при 800°С оксидная плёнка остаётся рентгеноаморфной. Нагревание же покрытия ксерогеля до 1000°С приводит к кристаллизации целевой кубической фазы (иттрий-алюминиевого граната) со средним

Рисунок 242 – ИК-спектры отражения (а) и рентгенограммы (б) Y₃Al₅O₁₂-плёнок на сапфировых подложках, полученных при различных температурах

размером кристаллитов 25 нм. При этом на рентгенограмме также наблюдается рефлекс, относящийся к орторомбической фазе YAlO₃. При дальнейшем повышении температуры до 1200°С наблюдается формирование однофазной Y₃Al₅O₁₂-плёнки со средним размером кристаллитов 40 нм, что хорошо согласуется с результатами ИК-спектроскопии. Таким образом, можно сделать предположение, что в нашем случае при повышении температуры с 800 до 1200°С происходит последовательная кристаллизация высокодисперсной оксидной плёнки YAlO₃→Y₃Al₅O₁₂.



Рисунок 243 – Микроструктура плёнок Y₃Al₅O₁₂, полученных при 800 (а, б), 1000 (в, г) и 1200°С (д, е), а также дефекты в виде отслоений и разрывов плёнок (ж – 800, з – 1000, и – 1200°С) (СЭМ)

Из результатов анализа микроструктуры полученных оксидных плёнок методом СЭМ видно, что при повышении температуры покрытия становятся более текстурированными и пористыми (рис. 243). Для плёнки иттрий-алюминиевого граната, полученной при 1200°С, наблюдается самоорганизация частиц вытянутой формы (длиной 200÷300 нм, диаметром ~100 нм), вероятно, по направлению к центрам кристаллизации, расстояние между которыми составляет 3÷5 мкм.

С помощью микроскопии также определены факторы, приводящие к появлению поврежде-

ний покрытий. Как видно из микрофотографий, независимо от условий термообработки к отслоению плёнок в ряде областей приводит избыточная толщина нанесённого раствора прекурсоров (>200 нм). Кроме того, наличие на поверхности подложки дефектов с резким перепадом высот также приводит к разрывам покрытия из-за наличиялокально нескомпенсированного поверхностного натяжения на стадии синерезиса плёнки геля.

Результаты СЗМ подтверждают характер микроструктуры плёнок по данных СЭМ. При этом средний размер частиц, составляющих покрытия при повышениитемпературы с 800 до 1000°С растёт с 30 до 50 нм, а максимальный перепад высотнаплощади 25 мкм² увеличивается с 14 до 18 нм (рис. 244а).



структура плёнки иттрий-алюминиевого граната, сформированной при 1200°С, данным методом также подтверждается – частицы вытянутой формы направлены к центрам кристаллизации, а максимальный перепад высот на площади 25 мкм² составляет 60 нм. При этом области направленной организации частиц имеют размер около 3 мкм и имеют между собой достаточно чёткие границы раздела. Расстояние между центрами кристаллизации, как и по данным СЭМ, составляет 3÷5 мкм (рис. 244б).

Упорядоченная

микро-

Рисунок 244а – Микроструктура Y₃Al₅O₁₂-плёнок, полученных при 800 (а, б), 1000 (в, г) и 1200°С (д, е) (СЗМ)

Адгезия оксидных плёнок оценивалась стандартным методом поперечных насечек. В результате установлено, что полученные наноструктурированные покрытия относятся к максимальным классам адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B), а технология их нанесения может быть рекомендована производителям соответствующих структур.



Рисунок 2446 – Упорядоченная микроструктура Y₃Al₅O₁₂плёнки, полученной при 1200°C (C3M)

Таким образом, с применением гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(C_5H_{11}O^i)_x]$ (где $M = Al^{3+} и Y^{3+}$) со степенью замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты ~93% методом dip-coating получены тонкие наноструктурированные иттрий-алюминиеплёнки вого граната на поверхности сапфировых подложек.

Установлено, что нагревание покрытия ксерогеля с 800 до 1200°С приводитк последовательной кристаллизации высокодис персной оксидной плёнки YAlO₃ \rightarrow Y₃Al₅O₁₂. Показано, что при нагревании до 1200°С происходит самоорганизация тонкой нанокристаллической однофазной Y₃Al₅O₁₂-плёнки, состоящей из частиц вытянутой формы (длиной 200÷300 нм, диаметром ~100 нм), упорядоченных по направлению к центрам кристаллизации, расстояние между которыми составляет 3÷5 мкм. С помощью C3M установлено увеличение шероховатости полученных Y₃Al₅O₁₂-плёнок с ростом температуры синтеза с 14 до 60 нм; показано, что они относятся к максимальным классам адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B).

В целом, в разделе 6.4.2, показано, что с применением золь-гельмеюдас использованием синтезированных гетеролигандных координационных соединений классаалкоксоацетилацетонатов металлов возможно нанесение наноструктурированных керамических пленок заданного состава. Выявлено, что для сложных оксидов состава 8% Y₂O₃–92% ZrO₂ и 15% Y₂O₃–60% ZrO₂–25% HfO₂, несмотря на небольшую толщину

382

покрытия (~100 нм), свойственно образование кристаллической фазы при относительно низких температурах (при экспериментах с нагревом на воздухе без выдержки) – ~600°С, что приблизительно соответствует и режимам кристаллизации в порошках. В то же время для пленок иттрий-алюминиевого граната (также как и для порошка) начало образования фазы наблюдается при температуре \geq 1000°С; при этом исчезновение рефлексов примесной фазы YAlO₃ происходит лишь при 1200°С. Микроструктура получаемых тонких пленок также значительно различалась для стабилизированных иттрием оксидов циркония и циркония-гафния и для иттрий-алюминиевого граната. В первом случае покрытия образуют частицы с формой, близкой к сферической. Во втором – при температуре образования чистого $Y_3Al_5O_{12}$ (1200°С) частицы имеютвылянутую форму, ориентируясь вероятно, по направлению к центрам кристаллизации, расстояние между которыми составляет 3÷5 мкм.

Показано, что применение двухступенчатого режима термической обработки пленок ксерогеля (на первом этапе термообработка проводится в атмосфереаргонадля пиролиза органических компонентов ксерогеля и образования матричного углерода, который препятствует сращиванию оксидных частиц при повышенных температурах, а далее углерод выжигается на воздухе), как это было показано и для наюструктурированных порошков, приводит к получению существенно более пористого оксидного слоя.

6.4.3. Апробация разработанных методик для получения тугоплавких матриц состава 15%Y2O3-60%ZrO2-25%HfO2

Известно, что пористые керамические материалы, например, на основе карбида кремния, находят широкое применение для использования при повышенных температурах в агрессивных средах. Формирование уплотненного приповерхностногослояза счет введения тугоплавких оксидных матриц, позволяющих осуществить плавный переход от объемного SiC-материала к барьерным покрытиям на основе оксидов металлов с высокими (выше 1900-2400°C) температурами плавления, чрезвычайно важно для улучшения адгезии покрытий на поверхности материалов, совмещения материалов с сильно отличающимися коэффициентами термического расширения. Золь-гель метод с применением прекурсоров, обладающих заданной гидролицческой активностью, позволяет не только получать наноструктурированные порошки и тонкие пленки на поверхности материалов, но и заполнять пустотный объем пористых каркасов с получением в конечном итоге композиционных материалов с тугоплавкими оксидными матрицами. Использование прекурсоров с определенной гидролицческой активностью открывает возможность путем контроля времени гелеобразовании, а, следовательно, и вязкости коллоидного раствора управлять толщиной приповерхностной зоны, уплотненной тугоплавкой матрицей.

Целью данного раздела работы является апробация разработанных методик для получения нанокристаллической тугоплавкой матрицы состава 15% Y₂O₃–60% ZrO₂– 25% HfO₂ (мол. %) в приповерхностном слое SiC-керамики с применением золь-гель техники – контролируемого гидролиза растворов алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия с образованием транспарентного геля и его последующей термообработки.

Для создания оксидной матрицы пористого керамического композиционного материала, разработанного во ФГУП «ВИАМ» (предназначенного для изготовления теплонагруженных узлов и деталей конструкционного назначения с рабочей температурой в окислительной среде до 1550°С, открытая пористость, измеренная по методу пропитки ацетоном, составила 49 %), образец заполнялся раствором алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия, в который введен необходимый для гидролиза объем воды, далее в объеме материала проходило гелеобразование. Сушка образца осуществлялась ступенчато при температурах 70-120°С до прекращения изменения массы, далее проводилась его термическая обработка при температуре 700°С для удаления органических фрагментов ксерогеля и формирования кристаллической фазысложного оксида в порах материала. Выполнено 35 последовательных циклов «пропитка-сушка-прокаливание». В результате прирост массы составил 77 %, итоговая открытая пористость по ацетону – ~10 %.

Рентгенограммы исходного карбидокремниевого образца, наноструктурирован-

384



Рисунок 245 – Рентг енограммы (a) порошка 0,60%ZrO₂ – 0,25%HfO₂ – 0,15%Y₂O₃(мол. %), синтезированного при 450°C; (b) исходного SiC-материала; (c) полученного SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃)-композита

ного порошка порошка 0,60%ZrO₂ – 0,25% HfO₂ 0,15% Y₂O₃ (мол. %), синтезированного при температуре 450°С, и полученного композиционного материала (с усреднением состава по всему объему) представлены на рис. 245. Как видно из кривой (b), исходный образец SiC-керамики являлся однофаз-(гексагональный карбид ным кремния, a=3,080(1)Å.

c=15,113(2) Å). РФА композиционного материала SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) – кривая(c) – показал наличие кроме фазы исходного карбида кремния и кубической фазы сложного оксида с параметром a=5,140(6) Å (близок к таковому для нанос труктурированного порошка 0,60% ZrO₂ – 0,25% HfO₂ – 0,15% Y₂O₃(мол. %), полученному при температуре 450°C – см. кривую (а)). Рассчитанный средний размер OKP для оксидной матрицы составил 9±2 нм.

Данные исследования термического поведения на воздухе как исходного SiCкаркаса, так и полученного композиционного материала SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) в интервале температур 20-1400°С приведены на рис. 246. Для исходного карбидокремниевого материала (кривые (1)) наблюдается три экзотермических эффекта. Экзотермический эффект с максимумом при температуре 760°С, сопровождающийся потереймассы, очевидно, связан с выгоранием углерода, оставшегося в избытке при изготовлении SiCматериала путем реакционного спекания. Тепловые эффекты с максимумами при температурах 1120 и 1240°С связаны с процессами окисления, что подтверждает рост массы образца.

Для полученного функционально градиентного материала SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) наблюдается только один выраженный экзотермический эффект (с максимумом при температуре 1340°C), который также связан с окислением карбида кремния, однако

385



Рисунок 246 — Кривые ДТА (а) и ТГА (б), полученные для исходного SiC-материала (1) и SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃)-композита (2)

увеличение массы наблюдается существенно меньшее – ~3 % (кривые (2)) по сравнению с $\Delta m \approx 11$ % для исходного композита и при больших температурах, что говорит об увеличении окислительной стойкости материала. Следует отметить отсутствие тепловых эффектов, соответствующих фазовым переходам в оксидах циркония и гафния, что подтверждает образование стабильной кубической модификации – твердого раствора 0,60% ZrO₂ – 0,25% HfO₂ – 0,15% Y₂O₃ (мол. %).

Оптическая микроскопия показала, что формирование тугоплавкой оксидной матрицы через

золь-гель технику приводит к снижению пористости, а измерение параметров шероховатости позволяет отметить почти двукратное уменьшение как среднего арифметического отклонения профиля R_a (с 2,26 до 1,19 мкм), так и наибольшей высоты профиля R_{max} (с 16,7 до 8,3 мкм) на базовой длине 0,8 мм.

СЭМ также подтверждает образование более плотного приповерхностного слоя, картирование поверхности с применением энергодисперсионного анализа показывает равномерное распределение целевых элементов – кремния, углерода, кислорода, циркония, гафния, иттрия, отсутствие дефектов.

Для исследования объемного распределения пор в исходном SiC-каркасе и полученном материале SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) использовалась рентгеновская компьютерная микротомография. Съемка образцов до и после модифицирования приповерхностного слоя осуществлялась со следующими основными параметрами: без применения фильтра, напряжение на трубке 100 кВ, сила тока – 100 мкА, угол вращения 0,3°, количество накоплений в точке 12. Использовалось максимально возможное для выбранной меюдики разрешение (1,3 мкм).



Рисунок 247 – Рентг еновские плотностные срезы исходного пористого карбидокремниевого образца в трех плоскостях (а), объемная модель строения пустотного пространства исходного SiC-образца (б) и его совмещение с материалом (в)

Объемное сканирование исходного образца SiCматериала (плоскостные срезы приведены на рис. 247а) позволило выделить характеристичную область материала для проведения расчетов статистических параметров материала (куб с ребром 500 мкм, ограничен на проекции XY светлыми линиями) и построить модель пустотного простран-

ства композита (куб с ребром 250 мкм, ограничен темными линиями). На рисунках 2476, в показаны объемные модели строения пустотного пространства образца (б) иего совмещение с материалом каркаса (в). В связи с тем, что разрешение прибора составляло 1,3 мкм, поры с меньшим диаметром в расчетах не учитывались. Полученноезначение общей пористости составило 9,5 % (табл. 40), что существенно ниже значения, полученного в результате измерения пористости при пропитке ацетоном (49 %). Этот факт позволяет сделать вывод о том, что большая часть открытых пор имеет размер меньше 1,3 мкм. Причем моделирование пустотного пространства по данным рентгеновской микротомографии показало, что доля открытых пор примерно соответствует доле закрытых пор.

Аналогично исследовался и полученный функционально градиентный материал SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) с уплотненным в результате применения золь-гель техники приповерхностным слоем. Рентгеновские плоскостные срезы образца приведены на рис. 248 (сверху). Даже без построения моделей и расчета статистических характеристик



Рисунок 248 – Рентг еновские плотностные срезы SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃)-композита в трех плоскостях (сверху), и объемная модель строения пустотного пространства образца материала SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) (a, в) в приповерхностной (a) и центральной зоне (в) и соответствующие совмещения с материалом (б, г)

можно утверждать, что приповерхностный слой толщиной 1-1,5 мм существенно более плотный, чем объемная часть материала.

Математическая обработка данных выполнена для двух фрагментов образца: зоны, расположенной на расстоянии 1-1,5 мм от края материала (а) и зоны в центре материала (б). Обозначения для объемов, использованных при статистической обработке для построения модели пустотного пространства, аналогичны приведенным выше. Полученные в результате расчетов характеристики суммированы в табл. 40.

Объемная модель пустотного пространства приповерхностной зоны (а) для полученного модифицированного материала SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) исовмещение его с матрицей показаны на рис. 248а,б. Об-

щая пористость по данным рентгеновской микротомографии (т.е. для пор с диаметром

более 1,3 мкм) практически отсутствует – 0,42 %: в основном это закрытая пористость – 0,38 %, открытая пористость пренебрежимо мала – 0,04 %.

На рис. 248в, г приведены данные моделирования для центральной зоны (б) образца функционально градиентного материала. Как видно из рисунка и данных таблицы, расчетное значение общей пористости составило 7,6 %, при этом открытая пористость уменьшилась в 2 раза, а закрытая практически не изменилась по сравнению с исходным образцом SiC-материала.

Таблица 40 – Статистические данные, характеризующие пустотное пространство исходного карбидокремниевого образца и полученного композита SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃)

	Исходный	Композит SiC/(ZrO ₂ -HfO ₂ -Y ₂ O ₃)	
Параметр	материал	Зона (а)	Зона (б)
Объем, мкм ³	128442094	128442094	128442094
Общая пористость, %	9.8	0.42	7.63
Объем общей пористости, мкм ³	12247759	545443	9787002
Открытая пористость, %	4.6	0.04	2.30
Объем открытых пор, мкм ³	5864934	55004	2955158
Закрытая пористость, %	5.2	0.38	5.43
Объем закрытых пор, мкм ³	6382825	490439	6831845
Количество изолированных пор, ед.	12055	3527	11666

Таким образом, с применением золь-гель техники получен функционально градиентный композиционный керамический материал, пористость которого в объемной части превышает таковую в приповерхностном слое почти в 20 раз.

В целом в данном разделе показано, что применение прекурсоров с заданной гидролитической активностью клас са алкок соацетилацетонатов металлов позволяет получать с помощью золь-гель техники не только тугоплавкие наноструктурированные порошки необходимого состава 0,60% ZrO₂–0,25% HfO₂–0,15% Y₂O₃ (мол. %) в кубической модификации (как это показано в разделе 6.4.1), но и функционально градиенный материал SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) на базе пористого карбидокремниевого каркаса. Пористос ть объемной части полученного композита изменилась незначительно (что важно для получения сравнительно легких авиационных керамических конструкционных материалов), в то время как приповерхностный слой практически не имеет пор с диаметром более 1,3 мкм. При этом характеристики оксидной матрицы (элементный и фазовый состав, размер ОКР, термическое поведение) в составе композиционного материала близки к таковым для полученного индивидуально наноструктурированного порошка 0,60ZrO₂ – 0,25HfO₂ – 0,15Y₂O₃.

Методом термического анализа в токе воздуха (20-1400°С) показано значиельное повышение окислительной стойкости SiC-материала, что выражается в снижении прироста массы за счет окисления карбида кремния до 3 % по сравнению с 11 % для исходной SiC-керамики.

Данные результаты иллюстрируют большую вариативность разработанного золь-гель метода получения сложных оксидов заданного состава, который при незначительной модификации алгоритма может быть адаптирован под решение конкретных практических задач, в том числе, модифицирования нанодисперсными сложнымиоксидными компонентами порового пространства композитов на заданную глубину.

6.5. Заключение по главе 6

В рамках настоящей работы разработаны методы синтеза в нанокристаллическом состоянии сложных оксидов металлов, которые могут представлять собойкрайне полезные добавки в состав ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов состава HfB₂/SiC или ZrB₂/SiC, а именно:

1) обеспечить частичную стабилизацию оксидов гафния или циркония, образующихся при окислении HfB₂(ZrB₂), в тетрагональной или кубической модификации, что важно для предотвращения существенного изменения геометрии изделий из-за отслоения окисленной области материала,

2) повысить температуру плавления боросиликатного стекла, что увеличит еговязкость и, соответственно, уменьшит скорость диффузии в нем кислорода в более глубокие слои материала, благодаря вхождения в состав системы SiO₂-B₂O₃ стеклообразующих оксидов, что необходимо для увеличения окислительной стойкости, 3) оптимизировать процессы консолидации ультравысокотемпературных материалов за счет введения наноразмерных спекающих оксидных компонентов, например, игтрий-алюминиевого граната.

Предложенные методы синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов с опюсительно низкими давлениями пара при температурах >2000°С – гликоль-цитратный синтез и золь-гель технология – позволяют получать нанокристаллические оксидыметаллов заданного состава, которые не имеют фазовых превращений в широком инервале температур. При этом размер кристаллитов даже при термической обработке полученных порошков при температуре 1400°С не превышает 100 нм.

В зависимости от выбранной методики значительно различаются как дисперсность, так и микроструктура получаемых продуктов.

Более простой в технологическом исполнении, с относительно недорогими реагентами, легко адаптируемый для промышленного производства гликоль-цитратный метод позволяет получать целевые вещества повышенной химической чистолы с заданным соотношением атомов металлов в виде высокодисперсных порошков с малой насыпной плотностью. С использованием данного метода синтезированы иттрий-алюминиевый гранат, гафнаты неодима и гадолиния $Ln_2Hf_2O_7$ и твердый раствор состава 15% Y₂O₃-60% ZrO₂-25% HfO₂. При этом формирующаяся микроструктура - пористые каркасы со структурой пены с тонкими стенками, вероятно, связана с тем, что инициирование реакции горения происходит при температуре образцов 200-350°С из расплавов, а не на основе порошковых прекурсоров. Об этом говорят и проведенные нами дополнительно предварительные исследования по получению соединений со структурой пирохлора – цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния [550]. При этом использованные соотношения $n(C_6H_8O_7):n(\Sigma M) = 1,0 \div 1,3$ и $n(C_2H_6O_2):n(\Sigma M) = 1,5 \div 6$ приводили к образованию в результате горения веществ, содержащих значительное количество избыточного углерода, который удалялся путем прокаливания на воздухе притемпературах 700-850°С. Для всех синтезированных соединений отмечено начало образования кристаллических фаз с большой долей рентгеноаморфного вещества; размеркристаллитов составлял от 3 (Gd₂Hf₂O₇, 750°C, 2 ч, решетка флюорита) до 21 нм (Y₃AbO₁₂, 850°С. 3 ч).

Изучение процесса укрупнения частиц при термической обработке образцов при температуре 1000, 1200 и 1400°С в течение 2 и 4 ч показало, что на размер кристаллитов более значительное влияние оказывает изменение температуры, особенно, при 1200 и 1400°С, двукратное же увеличение времени воздействия не приводит к существенному росту ОКР (в рамках погрешности). Особенностью микроструктуры полученных порошков, установленой с применением СЭМ, является то, что при укрупнении частиц при высокотемпературной термической обработке практически не происходит увеличения толщины пленки, т.е. рост частиц происходит только в двух измерениях.

Для всех изученных соединений – как для иттрий-алюминиевого граната с температурой плавления 1940°С, так и для системы Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ с мол. соотношением 0,15:0,60:0,25 с температурой плавления 2750-2760°С – в результате прокаливания порошка при наиболее жестких среди использованных условий (1400°С, 4 ч) размер кристаллитов не превышал 100 нм, в то время как размер частиц, значительно сросшихся друг с другом, не превышает 1 мкм (в среднем до 500-700 нм).

Разработанные методики золь-гель синтеза обладают рядом существенных преимуществ; в первую очередь, это их способность легко адаптироваться для получения не только высокодисперсных порошков (как гликоль-цитратный синтез), но и тонкие



пленки, а также модифицирующие тугоплавкие матрицы путем заполнения порового пространства композиционных материалов – рис. 249.

При зольгель получении наноструктурированных порошков

Рисунок 249 – Возможности золь-гель технологии для получения сложных оксидов металлов в виде нанопорошков, тонких пленок и объемных керамических материалов с использованием в качестве прекурсоров синтезированных гетеролигандных координационных соединений класса алкоксоацетилацетонатов металлов отмечено, что в результате термической обработки полученных при сушке ксерогелей в атмосфере воздуха или в двухступенчатом процессе (пиролиз ксерогелей осуществлялся в атмосфере аргона с последующим выжиганием образовавшегося матричного углерода на воздухе) образуются пористые (с существенной долей мезо- и микропор) наноструктурированные порошки.

Показано, что температура кристаллизации фазы при нагреве ксерогелей навоздухе (без выдержки) значительно различается для оксидов циркония-иттрия и циркония-гафния-иттрия от таковых для иттрий-алюминиевого граната. В первом случаекубическая фаза образуется уже при температуре 600°С (размер кристаллитов ~2 нм), а для Y₃Al₅O₁₂ появление рефлексов граната происходит около 900-1000°С (размер кристаллитов ~23нм).

Применение выдержки при заданных температурах в течение 6 ч приводитк снижению температуры кристаллизации на ~200 градусов: до ~400°C для 8% Y₂O₃– 92% ZrO₂ и 15% Y₂O₃–60% ZrO₂–25% HfO₂ (мол. %) (средний размер кристаллиюв составляет 3-4 нм для образцов, полученных при 450°C) и до ~750-800°C для Y₃Al₅O₁₂ (средний размер кристаллитов – 32 нм для температуры синтеза 800°C).

Установлено, что в случае использования температуры термической обработки до 1200°С размер кристаллитов не превышал 50 нм, в том числе в случаях применения времени выдержки до 6 ч. Размер частиц для составов 8% Y_2O_3 –92% ZrO₂ и 15% Y_2O_3 –60% ZrO₂–25% HfO₂, определенный по данным СЭМ, не превышает 100 нм. В то же время для иттрий-алюминиевого граната и оксида циркония-титана ZrTiO₄ при повышенных температурах после образования кристаллической фазы (при 1200°С без выдержки на воздухе для $Y_3Al_5O_{12}$ и при термической обработке в аргоне при 500°С(1ч) и последующем выжигании матричного углерода при 900°С и выше) наблюдается самоорганизация мелких частиц в более крупные образования диаметром до 2-5 мкм.

Показано, что разработанные методики могут быть легко адаптированы для нанесения наноструктурированных керамических пленок заданного состава. Для сложных оксидов циркония-иттрия 8% Y₂O₃–92% ZrO₂ и циркония-гафния-иттрия 15% Y₂O₃–

60% ZrO₂–25% HfO₂ (мол. %), несмотря на небольшую толщину покрытия (~100 нм), свойственно образование кристаллической фазы при относительно низких температурах (при экспериментах с нагревом на воздухе без выдержки) – ~600°С, что соответствует режимам кристаллизации в порошках. В то же время для пленок иттрий-алюминиевого граната (также как и в случае получения нанокристаллического порошка) начало образования фазы наблюдается при температуре ≥1000°С; при этом ис чезновение рефлексов примесной фазы YAlO₃ происходит лишь при 1200°С, а средний размер кристаллитов наблюдается несколько больший, чем это отмечено для высокодисперсных порошков соответствующего состава.

Микроструктура получаемых тонких пленок существенно различалась для стабилизированных иттрием оксидов циркония и циркония-гафния и для иттрий-алюминиевого граната. В первом случае покрытия образуют частицы с формой, близкой к сферической. Во втором – при температуре образования чистого Y₃Al₅O₁₂ (1200°C) частицы имеют вытянутую форму, ориентируясь, вероятно, по направлению к центрам кристаллизации, расстояние между которыми составляет 3-5 мкм.

Применение двухступенчатого режима термической обработки пленок ксерогеля (на первом этапе термообработка проводится в атмосфере аргона дляпиролиза органических компонентов ксерогеля и образования матричного углерода, который препятствует сращиванию оксидных частиц при повышенных температурах, а далее углерод выжигается на воздухе), как это было показано и для наноструктурированных порошков, приводит к получению существенно более пористого оксидного слоя.

С применением гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов металлов показана возможность получения модифицирующей матрицы в составе функционально-градиентного материала SiC/ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃. При этом несмотря намногократный нагрев материала до 700°C размер кристаллитов фазы 15% Y₂O₃-60% ZrO₂-25% HfO₂ (мол. %) не превысил 10 нм. При этом отмечено значительное увеличение окислительной стойкости материала в токе воздуха.

Для наиболее перспективных, с нашей точки зрения, составов эффузионным методом Кнудсена изучены особенности парообразования при температурах >2000°С. Для иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$) установлено, что при изотермической выдержке образца при температуре 2675 К наблюдается одновременный переход в газовую фазу Al_2O_3 (в виде атомарного алюминия, Al_2O , AlO u O) и Y_2O_3 (в виде YO и O) с преимущественным удалением оксида алюминия из расплава, что соответствует соотношению летучестей индивидуальных оксидов Al_2O_3 и Y_2O_3 .

Для образцов гафнатов неодима (Nd₂Hf₂O₇) и гадолиния (Gd₂Hf₂O₇) со структурой пирохлора в интервале температур 2100-2750 К также происходит удаление более летучего оксида в виде LnO и O, как это наблюдалось в работах Белова и Семеновадля цирконатов с общей формулой Ln₂Zr₂O₇. Причем если для образца Nd₂Hf₂O₇ полная отгонка Nd₂O₃ происходила уже при температуре ~2300 К в течение 140 мин (начало отгонки наблюдалось уже при температуре 2150 К), то для Gd₂Hf₂O₇ полного удаления Gd₂O₃ не наблюдалось и при 40-минной выдержке при температуре 2500 К. Дополнительная выдержка системы Gd₂O₃-HfO₂ в течение 110 мин при температуре 2610 К приводит к одновременному удалению из системы помимо оксида гадолиния также и оксида гафния с практически полной отгонкой Gd₂O₃; при увеличении температуры до 2750 К происходит сублимация оксида гафния, а также незначительных остаточных количеств Gd₂O₃. Это подтверждает вывод о том, что тенденция изменения давления пара над гафнатными системами Ln₂Hf₂O₇ (как это было установлено ранее дляцирконатных [531]) в зависимости от типа редкоземельного элемента соответствует последовательному изменению летучести индивидуальных оксидов Ln₂O₃.

Еще более важными для высокотемпературного материаловедения являются полученные данные об особенностях парообразования при сверхвысоких температурах в интервале 2700-2925 К для состава 15 % $Y_2O_3 - 60$ % $ZrO_2 - 25$ % HfO₂ (мол. %). Ранее [542] высказывалось предположение о возможности для данного состава конгруэнтного парообразования, что позволит избежать селективной отгонки более летучих компонентов и, соответственно, изменения элементного и фазового состава материалов. С применением метода Кнудсена с масс-спектроскопическим анализом газовой фазы показано, что при температуре 2790 К соотношения ионных токов YO⁺, ZrO⁺ и HfO⁺ в пределах погрешности эксперимента практически постоянны, что может говорить о конгруэнтной сублимации состава; отмечены низкие скорости испарения при данной температуре. Это позволяет рассматривать исследованный состав в системе Y₂O₃:ZrO₂:HfO₂ с мольными соотношениями компонентов 0.15:0.60:0.25, соответственно, как перспективный для изготовления теплозащитной керамики или термобарьерных покрытий для ультравысокотемпературного применения, стабильных до температуры ~2800 К (2500°C).

При существенно более высокой температуре 2925 К (2650°С), всего на 100 градусов меньшей, чем температура плавления указанного состава в соответствии с диаграммой плавкости [545], в условиях масс-спектрального эксперимента происходит обеднение твердой фазы оксидами иттрия и циркония за счет их избирательного испарения, причем полной отгонки какого-либо компонента системы в течениевсего эксперимента (220 мин) не произошло. Показано, что парциальные давления пара YO, ZrOи HfO при температуре 2925 К (2650°С) над образцом исследуемого состава на начальном этапе парообразования более чем в 4 раза ниже, чем таковые надиндивидуальными оксидами.

Для исследования изменений микроструктуры и фазового состава образцапосле длительной выдержки при температуре 2773±40 К (2500°С) проведен масс-спектральный эксперимент по нагреву керамического материала, полученного на основе синезированного состава 15 % Y₂O₃ - 60 % ZrO₂ - 25 % HfO₂ (мол. %), в течение 10 часов (в два этапа по пять часов) в условиях отклонения от динамического равновесия и при масс-спектральном контроле за испарением – в приоткрытой камере Кнудсена. Показано, что в первые мин нагрева наблюдалось увеличение отношений интенсивностей ионных токов YO⁺/ZrO⁺ и YO⁺/HfO⁺, характеризующее незначительное изменение состава конденсированной фазы за счет избирательного испарения оксидов итрияициркония, что может быть связано с установлением равновесия в системе «эффузионная ячейка – образец». В дальнейшем отношения интенсивностей ионных токов YO⁺/ZrO⁺, YO⁺/HfO⁺ и ZrO⁺/HfO⁺ оставались постоянными, что может свидетельствовать о конгруэнтном характере процесса парообразования. РФА образца после термообработкив вакууме при ~2500°С показал, что кристаллическая решетка остается кубической, параметр которой близок к таковому для исходного образца. Микроструктура поверхности характеризуется наличием геометрически правильных пор и выемок кубической

формы, которые образовались в результате длительного высокотемпературного воздействия в глубоком вакууме. Термический анализ образца в токе воздухапоказал, что тепловых эффектов, связанных с фазовыми превращениями, в интервале 20-1500°С (293-1773 К) не наблюдается. Таким образом, показано, что исследуемый состав 15 % $Y_2O_3 - 60$ % $ZrO_2 - 25$ % HfO₂ (мол. %) при температуре 2770 К сублимирует конгруэнтно (в пределах погрешности определения), в том числе и в условиях, промежуточных по отношению к равновесным и испарению с открытой поверхности.